Bordeaux 1970

N° d'Ordre : 4

N° d'Enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 4677

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE XANS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Contribution à l'étude de la surfusion et de la sursaturation de solutions salines aqueuses

Soutenue le 20 Juillet 1970 devant la Commission d'examen :

Président : M. C. LAFARGUE, Professeur

Examinateurs : M. A. PACAULT, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, Membre correspondant de l'Institut

M. Y. DOUCET, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille

M. L. BABIN, Maître de Conférences

- 1970 -

N° d'Ordre : 4

N° d'Enregistrement au C.N.R.S.
A. O. 4677

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE XANS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Contribution à l'étude de la surfusion et de la sursaturation de solutions salines aqueuses

Soutenue le 20 Juillet 1970 devant la Commission d'examen :

Président : M. C. LAFARGUE, Professeur

Examinateurs : M. A. PACAULT, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, Membre correspondant de l'Institut

M. Y. DOUCET, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille

M. L. BABIN, Maître de Conférences

- 1970 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES DE PAU

Doyen ..... M. DESCHAMPS

Professeurs :

M. LAURENT	Chimie
M. LAFARGUE	Physique
M. DESCHAMPS	Chimie
Mme LAURENT	Mathématiques
M. MAYER	Physique
M. BONASTRE	Chimie
M. GROMB	Chimie

Maîtres de Conférences :

M. LACAZE	Mécanique
M. DUPUY	Physique
M. BABIN	Physique
M. METRAS	Chimie
Mme POQUET	Chimie
M. MARTINEZ	Physique
M. GENET	Mathématiques
M. PUPION	Mathématiques
M. MATTENET	Mathématiques

A Monsieur le Professeur C. LAFARGUE
en témoignage de ma profonde gratitude

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0021

A la mémoire de MON PERE

A MA FEMME

A MON FILS

A TOUS LES MIENS

Cette étude a été effectuée à la Faculté des Sciences de PAU sous la Direction de Monsieur le Professeur C. LAFARGUE. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude pour les conseils et pour la confiance qu'il a bien voulu me témoigner.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur A. PACAULT, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, à Monsieur le Professeur Y. DOUCET, ainsi qu'à Monsieur L. BABIN, Maître de Conférences qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mes travaux et ont accepté de faire partie du Jury de cette thèse.

Il m'est particulièrement agréable de remercier ici Madame D. CLAUSSE pour sa précieuse collaboration.

Enfin, je ne saurais oublier d'adresser mes remerciements au personnel du Laboratoire dont la contribution m'a permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions, notamment à Madame BARNAUD.

S O M M A I R E

INTRODUCTION - POSITION DU PROBLEME ..... p. 3

CHAPITRE I. - INTERDEPENDANCE DES DONNEES DE DIAGRAMMES DE PHASES & DE TENSIONS DE VAPEUR DES BINAIRES EAU-SELS MINERAUX ..... p. 25

1) Objet de cette étude ..... p. 25

2) Humidite relative h d'une solution saline et humidite relative critique h_c d'un sel ..... p. 26

3) Variations de h et de h_c avec la température ..... p. 26

4) Activité de la Glace ..... p. 28

5) Critère de cohérence ..... p. 29

6) Analyse critique des données de tensions de vapeur ..... p. 31

7) Calcul de l'humidité relative critique d'un sel à différentes températures ..... p. 35

8) Détermination théorique du prolongement métastable de la courbe de congélation ..... p. 40

9) Confrontation des expériences en phase liquide et en phase vapeur ..... p. 43

CHAPITRE II. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE ..... p. 49

B - EXPERIENCES EN PHASE VAPEUR ..... p. 57

CHAPITRE III. - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE

- Tableaux récapitulatifs ..... p. 69
- Figures relatives au différents binaires ..... p. 95

2) EXPERIENCES EN PHASE VAPEUR

- Tableaux récapitulatifs ..... p. 89

CHAPITRE IV. - RECAPITULATION ET ANALYSE CRITIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A - EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE

1) Existence d'une courbe d'hypercongélation limite Γ_c ..... p. 107

2) Existence d'une courbe d'hypercongélation limite Γ ..... p. 109

3) Existence d'une courbe d'hypersolubilité limite Σ_c ..... p. 116

4) Existence d'une courbe d'hypersolubilité limite Σ ..... p. 120

5) Domaine de rupture des états métastables et points hypereutectiques ..... p. 121

6) Cristallisation des solutions ayant congelé ..... p. 122

7) Congélation de solutions ayant préalablement cristallisé ..... p. 126

B - EXPERIENCES EN PHASE VAPEUR

1) Détermination de l'humidité relative critique des sels à 20°C ..... p. 130

2) Détermination de l'humidité relative critique à différentes températures ..... p. 133

3) Etude de la sursaturation en phase vapeur ..... p. 136

CONCLUSION GENERALE ..... p. 141

BIBLIOGRAPHIE ..... p. 145

INTRODUCTION - POSITION DU PROBLEME

INTRODUCTION - POSITION DU PROBLEME

Le présent travail est consacré à l'étude des solutions salines aqueuses métastables.

Depuis fort longtemps, l'existence de retards aux changements d'état a retenu l'attention des chercheurs en raison de l'importance à la fois théorique et pratique de ces phénomènes. Nous indiquerons, au cours de ce travail, les recherches qui se rapportent plus particulièrement aux binaires que nous avons étudiés ou qui présentent un intérêt d'ordre suffisamment général.

Dans cette introduction, nous nous bornerons à rappeler quelques résultats généraux concernant les diagrammes de phases des solutions salines aqueuses et à analyser les différents degrés de métastabilité qui peuvent se présenter, afin de pouvoir fixer un cadre précis à notre travail.

1. DIAGRAMME DE PHASES D'UN SYSTEME BINAIRE.

C'est un diagramme thermodynamique isobare qui permet de définir les divers états d'équilibre stables du système sous la pression considérée (que nous supposerons, dans ce travail, égale à 1 atmosphère).

Les variables utilisées sont : la température T, que l'on exprimera en degrés centigrades ; la concentration N qui représentera le pourcentage pondéral en sel.

Les états d'équilibre stables du binaire liquide (solution) en présence de cristaux de glace ou de sel définissent le "liquidus". Dans le cas le plus simple, la courbe du liquidus se compose de deux branches C et S qui se coupent en un certain point E de coordonnées T_e, N_e.

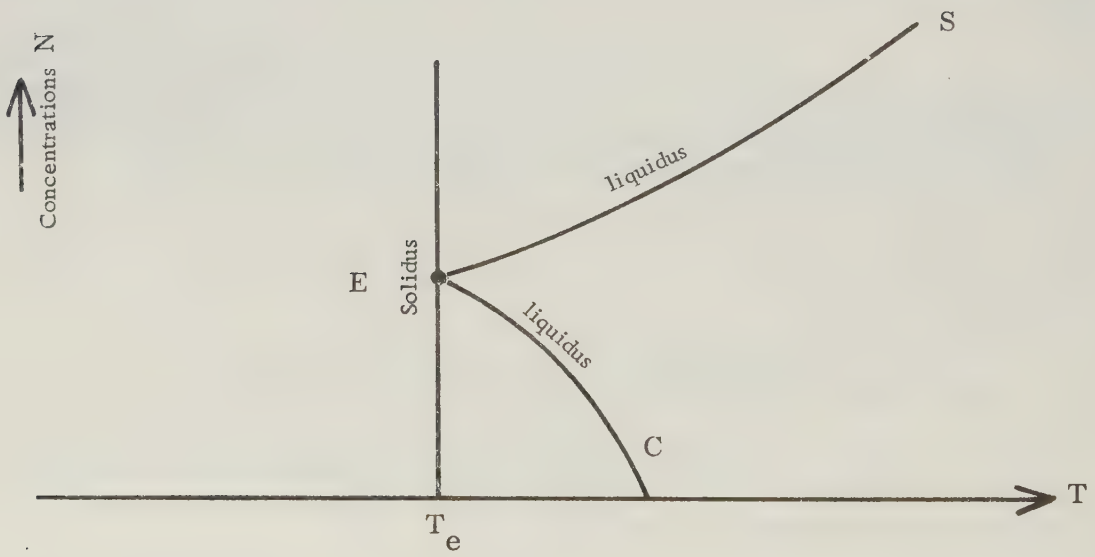
La branche C, appelée courbe de congélation, représente

les états d'équilibre possibles de la solution avec des cristaux de glace, sous la pression considérée. On peut aussi dire, de façon plus imagée, que c'est le lieu des points de congélation commençante des solutions dont la concentration est inférieure à N_e .

L'autre branche S , appelée courbe de solubilité, est relative à l'équilibre de la solution avec des cristaux de sel. C'est le lieu des points de cristallisation saline commençante de la solution. Elle est limitée pratiquement, du côté des hautes températures, au point qui représente la solution saturée à la température d'expérimentation la plus élevée (inférieure à la température d'ébullition sous la pression atmosphérique).

Le point E , appelé point eutectique, représente la solution en équilibre à la fois avec des cristaux de glace et de sel.

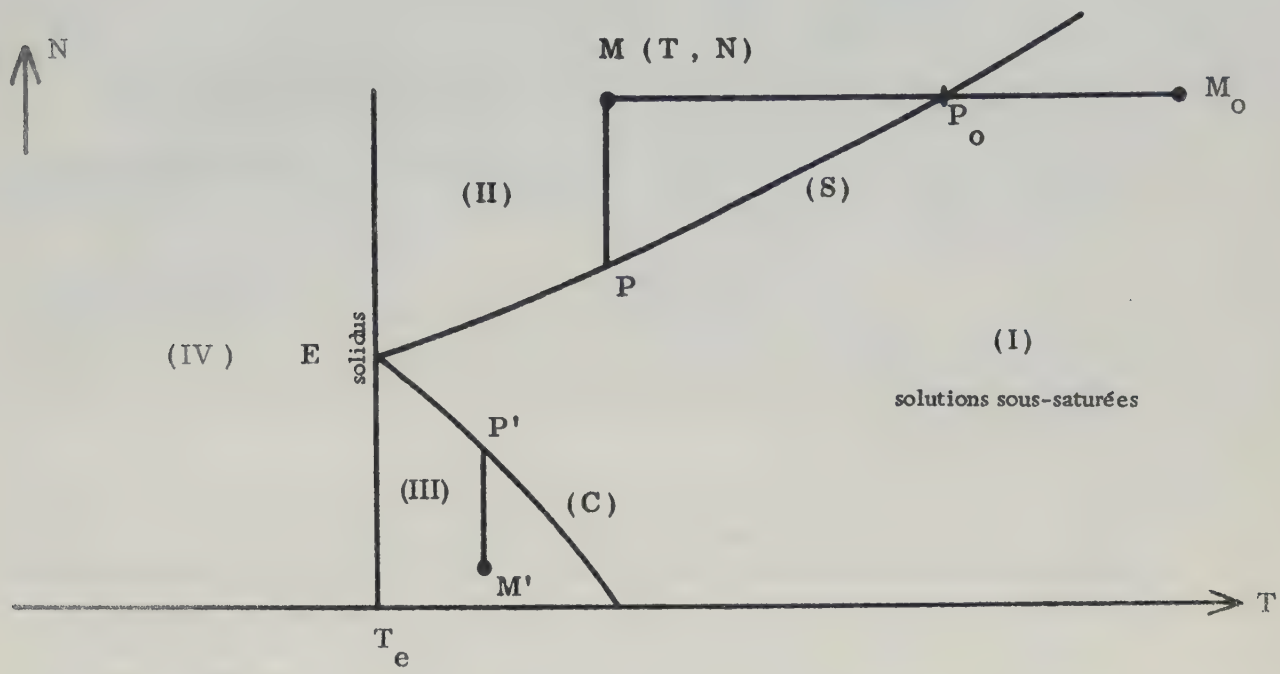
La ligne correspondant aux températures de cristallisation finissante (solidification complète) est la courbe du "solidus". Elle est représentée par l'isotherme T_e .



L'expérience montre, par ailleurs, que les températures d'équilibre entre phases condensées sont très peu sensibles à la pression.

Il en résulte que les courbes du liquidus représentent encore (pratiquement) les conditions d'équilibre de la solution avec des cristaux de glace ou de sel, lorsque le système binaire est en contact avec l'atmosphère libre, sous réserve toutefois que le volume de la solution soit assez grand pour que l'on puisse négliger les très petits échanges d'eau avec la phase vapeur.

Les courbes du liquidus et du solidus définissent plusieurs domaines plans qui correspondent aux états d'équilibre stables possibles du binaire.



La région du diagramme délimitée par les courbes du liquidus et correspondant aux températures élevées représente les solutions sous-saturées (domaine I).

Le refroidissement d'une telle solution doit théoriquement donner lieu, suivant que sa concentration est inférieure ou supérieure à la concentration eutectique, à une précipitation de cristaux de glace ou de sel à la température qui est définie par la courbe de congélation ou la courbe de solubilité.

Le système stable figuré par le point M (T , N) , appartenant au domaine II , est décomposé en une solution saturée à la température T définie par le point P de la courbe de solubilité et une phase solide constituée par des cristaux de sel.

De même, le point M' , appartenant au domaine III , représente un système formé de cristaux de glace et d'une solution sous-saturée définie par le point P' de la courbe de congélation.

Aux températures $T < T_e$ les états stables correspondent uniquement à des ensembles de phases solides, à savoir : sel + mélange eutectique si $N > N_e$; glace + mélange eutectique si $N < N_e$.

2. RETARDS AUX CHANGEMENTS D'ETAT : SOLUTIONS SALINES METASTABLES.

Les différentes régions définies ci-dessus correspondent aux états stables sous lesquels peut se présenter le binaire.

En fait, l'expérience montre que par refroidissement d'une solution sous-saturée on peut amener le point figuratif du système en dehors du domaine I sans que les différentes phases solides apparaissent à la traversée des courbes du liquidus ou du solidus. Une solution définie par un tel point est dite métastable.

Supposons, pour l'instant que le point figuratif du système puisse occuper n'importe quelle position dans la région du plan extérieure au domaine I et examinons à quel type de métastabilité on a affaire suivant cette position.

La solution représentée par un point appartenant au domaine II est dite sursaturée. La projection d'un cristal de sel au sein du liquide fait cesser l'état de sursaturation.

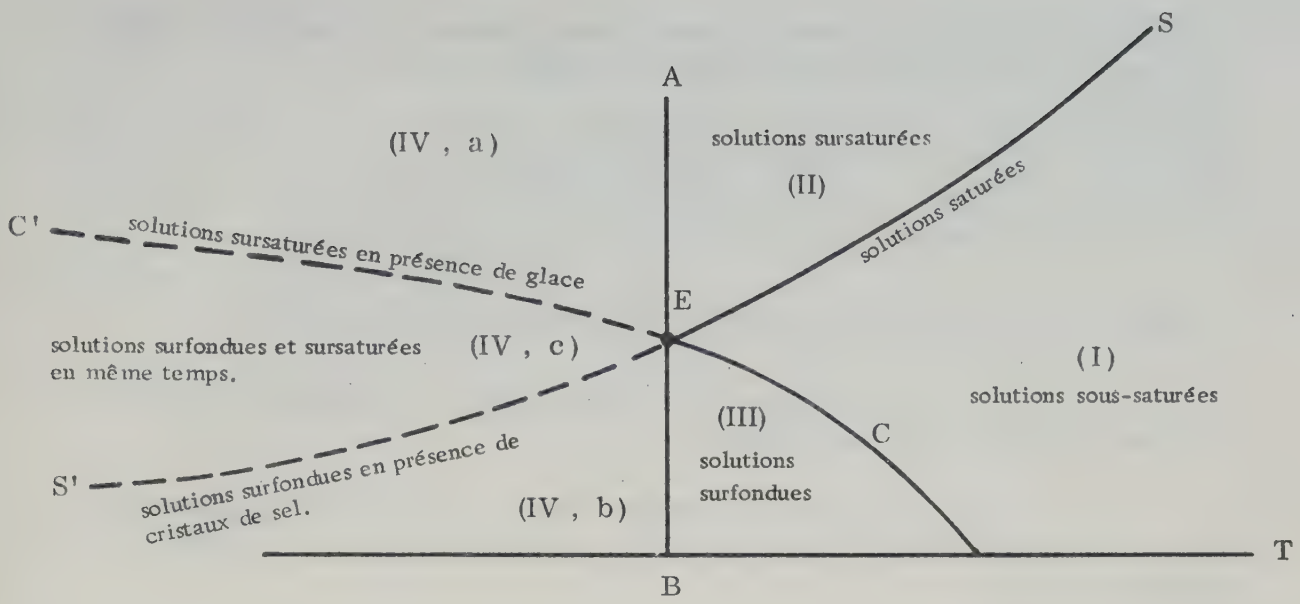
Le domaine III correspond aux solutions surfondues. La projection d'un cristal de glace dans la solution provoque son évolution irréversible vers l'état stable correspondant.

Les points du demi-plan $T < T_e$, délimité par la courbe du solidus, définissent des solutions doublement métastables (domaine IV). Mais il est facile de voir que l'on doit distinguer trois régions au sein de ce domaine, séparées par des lignes de métastabilité simple.

On peut, en effet, imaginer des systèmes métastables constitués aux températures $T < T_e$:

- soit par une solution surfondue en présence de cristaux de sel. Le point figuratif de la solution appartient alors au prolongement métastable S' de la courbe de solubilité ;

- soit par une solution sursaturée en présence de cristaux de glace, la solution est alors représentée par un point du prolongement métastable C' de la courbe de congélation.



On voit dès lors que la région (IV , a) délimitée par la courbe métastable de congélation C' et la portion E A du solidus correspond à des solutions sursaturées qui ne sont surfondues qu'après rupture de la sursaturation. En effet, la projection d'un cristal de glace, au sein de la phase liquide, n'entraîne aucune modification du système. Par contre, la projection d'un cristal de sel provoque la rupture de la sursaturation. Le système est alors composé de cristaux de sel et d'une solution saturée définie par un point du prolongement métastable de la courbe de solubilité S' . Cette solution saturée est bien surfondue puisque $T < T_e$. L'introduction, au sein de celle-ci, d'un cristal de glace entraîne sa solidification totale. La région (IV , a) correspond donc bien à des solutions doublement métastables, mais pour rompre la métastabilité, il faut introduire les cristaux de sel et de glace dans un ordre déterminé au sein de la phase liquide.

On voit, de la même manière, que la région (IV , b), délimitée par le prolongement métastable S' de la courbe de solubilité et la portion E B du solidus correspond à des solutions surfondues qui deviennent sursaturées dès que la rupture de la surfusion a eu lieu.

Enfin, le sous-domaine (IV , c) compris entre les courbes C' et S' correspond à des solutions qui sont surfondues et sursaturées en même temps. Pour faire cesser la métastabilité, on peut introduire les cristaux de glace et de sel dans l'ordre que l'on veut au sein du liquide.

Notons, toutefois, que si les cristaux de glace et de sel sont introduits simultanément au sein de la solution, en quantité suffisante ,

l'évolution irréversible du binaire liquide vers l'état stable se produira quelle que soit la position de son point figuratif à l'extérieur du domaine I .

3 . LIMITES DE VALIDITE DE LA NOTION DE SOLUBILITE . SURSOLUBILITE .

Un raisonnement simple permet de prévoir théoriquement l'existence de solutions sursaturées.

La courbe de solubilité indique, en effet, à chaque température, la quantité "maximum" de sel qui peut-être dissous dans une masse donnée d'eau.

Or cette définition de la solubilité correspond au cas limite de la dissolution de cristaux de grandes dimensions, tels qu'ils se présentent dans la pratique courante. La solubilité dépend, en fait, des dimensions des particules salines. Plusieurs formules théoriques ont été proposées pour rendre compte de cet effet. Rappelons, à titre d'exemple, la formule de M. L. DUNDON et E. MARK (1923) :

$$\text{Log } \frac{N(r)}{N(\infty)} = \frac{2\sigma M}{R T \rho r} (1 - \alpha + n\alpha)$$

où les différents paramètres représentent :

$N(r)$	la solubilité de particules sphériques de rayon r
$N(\infty)$	la solubilité "classique" correspondant à $r = \infty$
M	la masse molaire du sel
ρ	sa masse spécifique
T	la température absolue
σ	la tension interfaciale entre la particule et la solution
R	la constante des gaz parfaits
α	le degré de dissociation
n	le nombre d'ions résultant de la dissociation d'une molécule de sel.

Il importe de noter que dans ce paragraphe N représente

non pas le pourcentage pondéral en sel, mais le titre molaire de la solution.

La formule précédente de même que la formule antérieure de H. FREUNDLICH (1909) entraînent que la solubilité doit croître indéfiniment lorsque les dimensions des particules tendent vers zéro. Pour lever cette difficulté L. F. KNAPP (1922) suppose que les particules portent une charge électrique q et établit la relation :

$$\text{Log } \frac{N(r)}{N(\infty)} = \frac{a}{r} - \frac{b}{r^4}$$

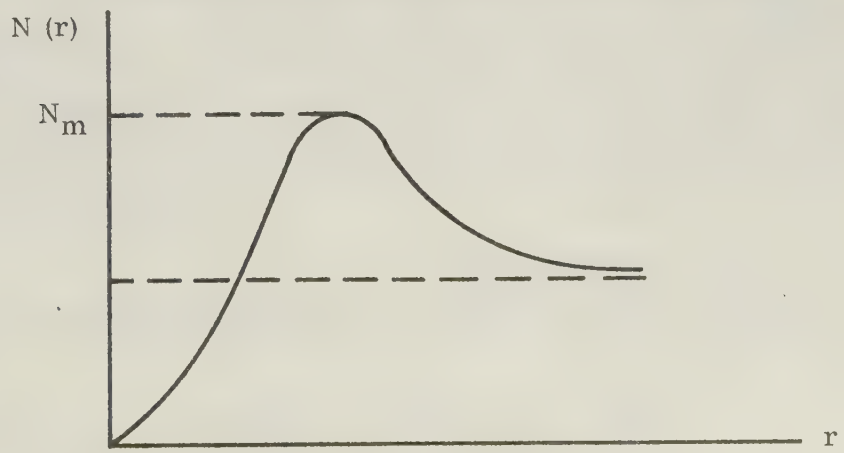
avec :

$$a = \frac{2\sigma M}{R\ T\ \rho}$$

$$b = \frac{q^2 M}{8\pi\varepsilon\ R\ T\ \rho}$$

où ε désigne la constante diélectrique du sel.

La relation de KNAPP permet de prévoir l'existence d'une solubilité maximum N_m . La courbe représentant les variations de N(r) en fonction de r a, en effet, l'allure ci-dessous :



Des expériences, effectuées par G. A. HULETT (1901), M. L. DUNDON (1923) et L. HARBURY (1946), semblent indiquer des accroissements très importants de la solubilité dans certains cas, ainsi que le montre le tableau ci-dessous.

AUTEUR	SEL	DIMENSIONS DES PARTICULES (μ)	ACCROISSEMENT DE LA SOLUBILITE (%)
HULETT	Gypse	0, 4	19
	$Ba\ SO_4$	0, 1	81
DUNDON	$Pb\ I_2$	0, 4	2
	$Ca\ SO_4\ ,\ 2H_2O$	0, 2 - 0, 5	4 - 12, 5
	$Hg_2\ Cr\ O_4$	0, 3	10
	$Pb\ F_2$	0, 3	9
	$Sr\ SO_4$	0, 25	26
	$Ba\ SO_4$	0, 1	80
	$Ca\ F_2$	0, 3	18
HARBURY	$K\ NO_3$		2, 75 $(N_m / N$ (")
	$K\ Cl\ O_3$		3
	$K_2\ Cr_2\ O_7$		6
	$Na_2\ SO_4\ ,\ 10H_2O$		13

Bien que les formules théoriques proposées soient loin d'être satisfaisantes et que les résultats expérimentaux puissent faire l'objet de certaines réserves, ils n'en présentent pas moins un grand intérêt.

Ils montrent en effet qu'une solution sursaturée peut -au moins dans certaines conditions- être considérée comme simplement saturée par rapport à des cristaux de très petites dimensions. Mais, alors qu'il serait difficile, sinon impossible, d'obtenir directement une telle solution, en raison de l'état de division sous lequel il faudrait prendre le sel, l'expérience montre qu'on l'obtient sans difficulté par refroidissement d'une solution sous-saturée.

4 . RUPTURES SPONTANEES DES ETATS METASTABLES : COURBES D'HYPERCONGELATION ET D'HYPERSOLUBILITE .

Il ne faudrait pas, toutefois, conclure de l'analyse ci-dessus que l'on obtient une solution métastable, par refroidissement d'une solution sous-saturée, quelle que soit l'importance de ce refroidissement. L'expérience montre que la rupture de la surfusion ou de la sursaturation se produit spontanément lorsque l'amplitude du refroidissement atteint une certaine valeur critique.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ces ruptures. Bornons nous à indiquer ici, ceux qui nous ont guidés dans nos propres recherches.

Etudiant la surfusion de gouttes d'eau de quelques microns à quelques millimètres de diamètre, C. LAFARGUE (1952) montre que la rupture spontanée de la surfusion se produit entre deux températures limites :

- une température limite inférieure, de l'ordre de -41°C , que l'on observe pour des gouttes de quelques microns de diamètre.

- une température critique supérieure T_c généralement comprise entre -10 et -18°C , qui dépend de la nature de l'eau utilisée. Pour des eaux de distribution urbaine, permutée ou bidistillée (dans l'air) , T_c est de l'ordre de -14°C . Cette température de congélation semble constituer une limite supérieure, car elle peut-être observée aussi bien pour des volumes de quelques centimètres-cubes que pour des volumes de l'ordre du litre (moyennant toutefois certaines précautions).

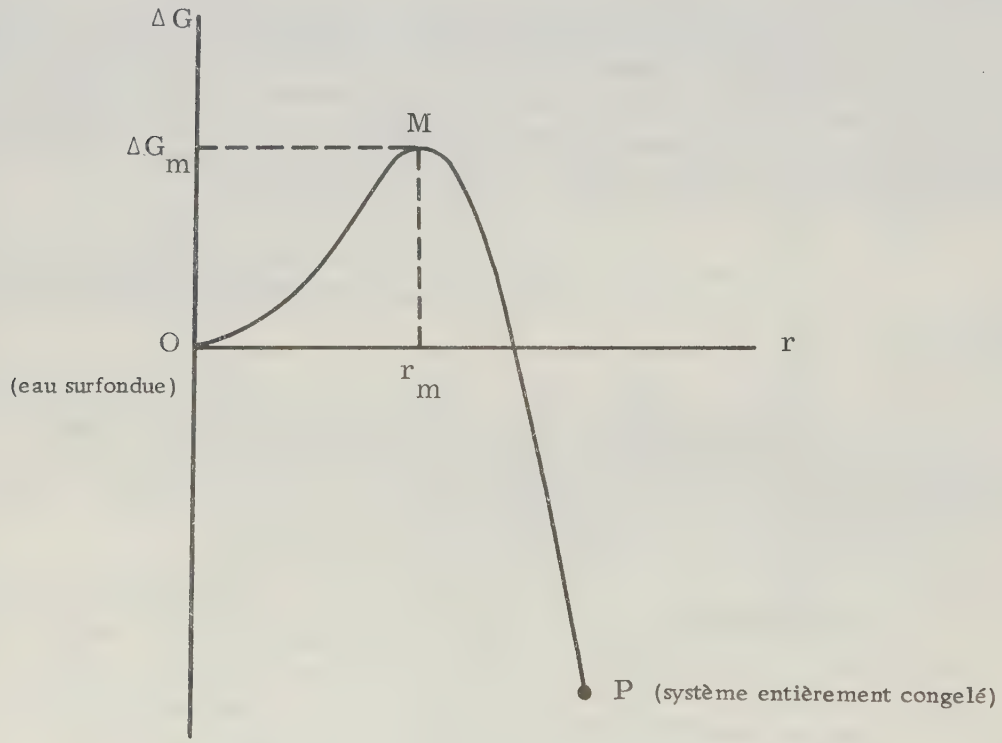
Entre ces deux températures limites, la congélation se produit au voisinage de seuils plus probables de congélation formant une suite discontinue :

-32, 7°C -27, 2°C -24°C -20, 2°C ...

La température de congélation observée est d'autant plus basse que le volume d'eau considéré est lui-même plus petit.

Pour expliquer ces résultats, C. LAFARGUE tient compte d'une part des énergies de surface qui interviennent pour des germes de glace nécessairement très petits au moment de leur apparition, d'autre part des propriétés structurales du liquide.

Lorsqu'on passe, à la température $T < T_o$ (T_o température de fusion de la glace sous 1 atmosphère), du système eau surfondue, au système eau surfondue + germe sphérique de glace de rayon r, les variations en fonction de r du potentiel thermodynamique G sont représentées par une courbe ayant l'allure ci-dessous :



Le point O représente le liquide surfondu, le point P le système entièrement congelé. Le point M représente un état d'équilibre entre un germe de rayon r_m et le liquide surfondu. Cet état d'équilibre est instable (maximum de G). En dehors de lui, aucun germe solide ne peut subsister en présence de la phase surfondue. Un germe de glace de rayon $r < r_m$ fond, tandis qu'un germe de rayon $r > r_m$ grossit jusqu'à congélation totale du liquide.

r_m et ΔG_m sont donnés par les deux relations :

$$\frac{T_o - T}{T_o} = \frac{2\,\sigma\,\lambda}{r_m \,.\, \Delta H} \qquad \Delta G_m = \frac{4\,\pi\,\sigma\,r_m^2}{3}$$

σ représentant la tension interfaciale entre le germe de glace et l'eau surfondue.

λ le volume molaire de la glace.

ΔH l'enthalpie molaire de fusion.

Par suite de la barrière d'énergie ΔG_m, l'état surfondu et l'état solide apparaissent comme deux états stables du système. Mais de ces deux états, l'état surfondu est le moins stable. Il est à la merci du moindre déclanchement (par exemple, projection dans le liquide de germes de glace de rayon $r > r_m$).

Lorsque $\Delta G_m \sim kT$ les fluctuations peuvent permettre au système de franchir spontanément la barrière d'énergie ΔG_m et par suite de congeler.

Le calcul montre que pour l'eau $\Delta G_m \sim kT$ à des températures de l'ordre de $-70°C$; les dimensions de r_m sont alors de quelques Angströms.

Or, des germes solides, de quelques Angströms de rayon, doivent précisément exister au sein de l'eau (conséquence directe de l'ordre à faible portée révélé par les figures de diffraction des rayons X).

Les dimensions de ces germes solides préexistants au sein du liquide variant de façon discontinue, il doit en être de même des températures auxquelles ils provoquent la rupture de la surfusion.

C. LAFARGUE établit en outre théoriquement que la rupture de la surfusion doit se produire, pour une solution saline aqueuse, en tous les points d'une courbe d'hypercongélation étroitement liée à la courbe de congélation du diagramme de phases. La capacité de surfusion de l'eau n'étant pas modifiée par la présence de très faibles quantités de sel on peut, en fait, prévoir autant de courbes d'hypercongélation qu'il y a de seuils de congélation de l'eau pure.

L. BABIN (1966) a pu effectivement mettre en évidence l'existence de deux courbes d'hypercongélation limites Γ_c et Γ associées aux seuils limites de $-14°C$ et $-41°C$ de l'eau pure, en expérimentant sur des volumes de solutions aqueuses de chlorures alcalins, de quelques centimètres-cubes et de quelques microns-cubes.

Plus récemment, D. SAVOIGNAC (1968) et D. CLAUSSE (résultats à publier) ont obtenu le réseau complet des courbes d'hypercongélation associées aux divers seuils de congélation de l'eau pure, pour des solutions aqueuses de chlorure d'ammonium.

Nous montrerons, dans le présent travail que l'on peut mettre de même en évidence deux courbes limites d'hypersolubilité Σ_c et Σ en étudiant la sursaturation de volumes de solutions salines de quelques centimètres-cubes et de quelques microns-cubes.

5 . EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE ET EXPERIENCES EN PHASE VAPEUR .

Nous avons supposé, jusqu'ici, que les solutions sursaturées sont obtenues par refroidissement de solutions sous-saturées. Le système est formé au départ :

- soit d'une phase unique (solution sous-saturée que l'on refroidit à pression et concentration constantes) ,

- soit d'un ensemble de deux phases (solution sous-saturée en contact avec l'atmosphère libre). Lorsque le volume de liquide est suffisamment grand, les échanges d'eau entre la solution et l'atmosphère sont négligeables et la concentration demeure constante au cours du refroidissement. L'atmosphère intervient uniquement pour imposer la pression du système que l'on peut prendre pratiquement égale à 1 atmosphère (nous avons vu que les équilibres en phase condensée sont peu sensibles à la pression).

Il est également possible d'obtenir une solution sursaturée en procédant, à température fixe, à l'évaporation d'une solution sous-saturée. La technique expérimentale la plus précise consiste à prendre comme phase liquide une goutte de solution en équilibre de pression de vapeur avec une certaine masse d'air d'humidité relative bien définie.

Pour fixer les idées, le diamètre de la goutte pourra être de quelques centaines de microns, le volume d'air humide de l'ordre de quelques centimètres-cubes.

Précisons quels sont les états d'équilibre stables possibles d'un tel système, à température T fixe, lorsqu'on fait varier l'humidité relative h de la masse d'air. Supposons, pour simplifier, que le sel ne puisse exister que sous la forme anhydre.

Pour une certaine valeur h_c de l'humidité relative appelée humidité relative critique du sel , la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air est égale à la pression de vapeur de la solution saturée à la température T .

Si :

$h_c < h < 1$ le système stable est formé d'une goutte de solution sous-saturée en présence d'air humide.

$h < h_c$ le système stable est composé de cristaux de sel en présence d'air humide.

En fait, si l'on abaisse progressivement, à température fixe, l'humidité relative de l'air entourant la goutte, cette dernière ne cristallise pas lorsque $h = h_c$. Aux humidités relatives $h < h_c$, on obtient une goutte de solution sursaturée. L'expérience montre que la rupture de la sursaturation se produit spontanément lorsque le degré de métastabilité (mesuré ici par $\Delta h = h_c - h$) atteint une certaine valeur critique.

On voit, en conclusion, que l'on peut procéder à l'étude de la sursaturation des solutions salines :

- soit à concentration fixe, en refroidissant une solution sous-saturée maintenue à pression constante ;

- soit à température fixe, en faisant varier la concentration (par le biais de l'humidité relative de l'air ambiant).

La phase vapeur ne joue aucun rôle actif dans le premier cas (elle peut même être absente), alors qu'elle joue un rôle primordial dans le second. Nous distinguerons les deux types d'expérimentation par les vocables d'expériences en phase liquide dans le premier cas et d'expériences en phase vapeur dans le second.

Les deux techniques sont utilisées indifféremment dans l'industrie pour l'obtention des cristaux salins à partir des solutions. Par contre, en physique de l'atmosphère, les conditions d'équilibre des noyaux de condensation hygroscopiques sont évidemment celles qui correspondent aux expériences en phase vapeur.

6 . OBJET ET PLAN DE CE TRAVAIL .

Nous nous proposons, dans ce travail :

- de montrer que la rupture de la métastabilité des solutions salines aqueuses obéit à des lois qui semblent avoir un vaste caractère de généralité

- d'analyser les particularités que peuvent présenter certaines des solutions étudiées.

Notre choix s'est donc porté sur des binaires qui n'avaient pas encore été étudiés au laboratoire et qui présentent, en outre, certaines singularités intéressantes.

Nous en donnons la liste ci-dessous :

$NaCl - H_2O$	$Ba(NO_3)_2 - H_2O$
$NaNO_3 - H_2O$	$KNO_3 - H_2O$
$Na_2SO_3 - H_2O$	$(NH_4)_2SO_4 - H_2O$
$Na_2SO_4 - H_2O$	$Pb(NO_3)_2 - H_2O$
$BaCl_2 - H_2O$	$Sr(NO_3)_2 - H_2O$

Notre intérêt s'est porté à la fois sur :

- le processus de rupture de la surfusion, dont on avait pu dégager certains caractères généraux, ainsi que nous l'avons rappelé plus haut (paragraphe 4).

- le phénomène de rupture de la sursaturation pour lequel on ne possédait, par contre, que des résultats fragmentaires manquant de cohérence.

Nous avons effectué cette étude en procédant à des expériences en phase liquide et en phase vapeur. Nous nous sommes plus particulièrement attachés à résoudre les différents points suivants :

A - Expériences en phase liquide.

1°) Vérifier que l'on peut mettre en évidence pour tous les binaires, en expérimentant sur des volumes de quelques centimètres-cubes ou de quelques microns-cubes, des courbes d'hypercongélation limites Γ_c et Γ .

fournissant, aux concentrations évanouissantes, les seuils limites de congélation relatifs à l'eau pure ; préciser la dépendance entre les courbes Γ_c et Γ et la courbe normale de congélation C .

2°) Montrer que l'on peut définir, en opérant comme précédemment, des courbes d'hypersolubilité limites Σ_c et Σ ; expliquer pourquoi ces courbes sont parfois difficiles à mettre en évidence ; analyser enfin l'allure de ces courbes pour les binaires dont la courbe de solubilité présente certaines singularités telles que : l'existence d'un point de transition séparant deux branches relatives à des formes cristallines différentes (exemples : $Na\,Cl$, $2H_2O$, $Na\,Cl$ vers 0°C ; $Sr\,(NO_3)_2$, $4H_2O$, $Sr\,(NO_3)_2$ vers 29,3°C) ; celle d'une branche le long de laquelle la solubilité est une fonction décroissante de la température (exemples : $Na_2\,SO_3$ aux températures supérieures à 33°C ; $Na_2\,SO_4$ entre 32,4 et 120°C).

3°) Déterminer, lorsque celà est possible, les coordonnées des points hypereutectiques ε_c et ε , c'est-à-dire les coordonnées des points d'intersection de Γ_c et de Σ_c d'une part, de Γ et de Σ d'autre part.

La connaissance de ces points est importante d'un point de vue pratique. En effet, la congélation d'une solution de concentration N , prise sous un volume de l'ordre de quelques centimètres-cubes, se produit en premier si $N < N(\varepsilon_c)$; la cristallisation saline précède, par contre, la congélation lorsque $N > N(\varepsilon_c)$.

4°) Vérifier que, même pour des formes cristallines fortement hydratées ($Na_2\,SO_4$, $10H_2O$; $Na_2\,SO_3$, $7H_2O$, ...) , la congélation de la solution n'entraîne pas la cristallisation saline à l'eutectique, pas plus que la précipitation du sel n'entraîne la congélation.

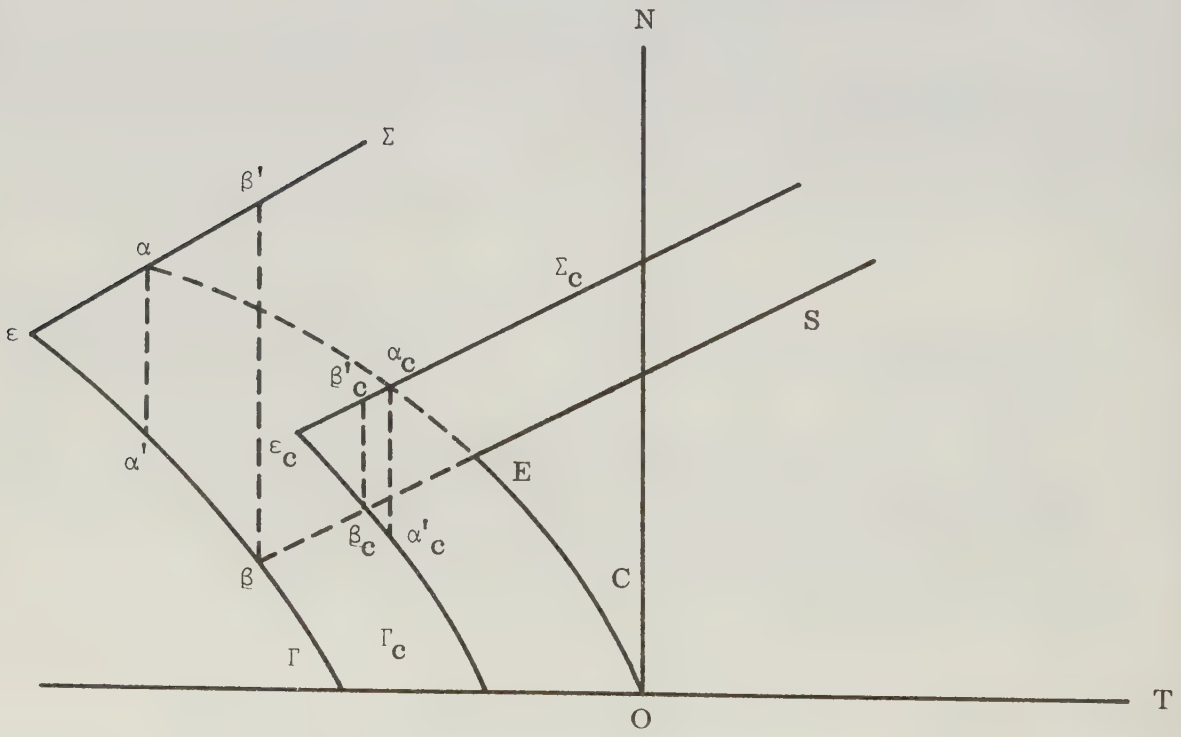
Déterminer les coordonnées des points α_c , β_c et α , β qui correspondent, pour des volumes de quelques centimètres-cubes et de quelques microns-cubes respectivement :

- à la cristallisation de solutions ayant préalablement congelé (α_c , α)
- à la congélation de solutions ayant cristallisé en premier (β_c , β)

Les points α_c et β_c sont respectivement les points d'intersection de la courbe d'hypersolubilité Σ_c avec le prolongement métastable de la courbe de congélation et de la courbe d'hypercongélation Γ_c avec le prolongement métastable de la courbe de solubilité.

Les points α et β sont définis de la même manière, les courbes Σ et Γ remplaçant simplement Σ_c et Γ_c.

Il est intéressant de noter que la connaissance des points α_c et α d'une part, β_c et β d'autre part, permet de tracer le prolongement des courbes de congélation et de solubilité aux températures $T < T_e$.



5°) Déterminer les coordonnées des points α'_c, β'_c et α', β' définis comme suit :

α'_c est le point de la courbe d'hypercongélation Γ_c qui correspond à la même température que α_c. De même, β'_c est le point de la courbe d'hypersolubilité Σ_c qui a la même température que β_c. α' et β' sont définis comme α'_c et β'_c en considérant les courbes Γ et Σ au lieu de Γ_c et Σ_c.

La signification de ces points est évidente. Supposons, à titre d'exemple, que l'on ait affaire à un volume de quelques centimètres-cubes d'une

solution de concentration N , et que les points α'_c et β'_c existent. Il est évident que :

$$N(\alpha'_c) < N(\varepsilon_c) < N(\beta'_c)$$

Si :

$N < N(\alpha'_c)$ — la congélation de la solution précède la cristallisation saline qui se produit seulement à la température $T(\alpha_c)$.

$N(\alpha'_c) < N < N(\varepsilon_c)$ — la congélation se produit en premier et elle entraîne la précipitation du sel.

$N(\varepsilon_c) < N < N(\beta'_c)$ — la cristallisation précède la congélation mais elle entraîne celle-ci.

$N > N(\beta'_c)$ — la cristallisation se produit en premier mais la congélation a lieu à la température $T(\beta_c)$.

Les points α' et β' jouent, pour des volumes de quelques microns-cubes, le même rôle que α'_c et β'_c pour des volumes de solution de quelques centimètres-cubes.

Nous montrerons que les points β'_c et β' existent toujours, alors que les points α'_c et α' peuvent ne pas exister. Dans ce dernier cas, il est évident que la congélation entraîne la cristallisation saline.

Précisons, pour terminer, qu'en raison de l'ampleur de ce travail, nous avons dû limiter cette étude à l'intervalle de températures -100°C , +20°C (exceptionnellement +45°C), suffisant d'ailleurs pour répondre à l'ensemble des problèmes posés ci-dessus.

B - Expériences en phase vapeur.

Nous avons vu qu'une goutte de solution saline est sursaturée lorsque l'humidité relative h de l'air ambiant est inférieure à

l'humidité relative critique h_c du sel à la température considérée. Nous avons donc été conduits à :

1°) Déterminer l'humidité relative critique de nos 10 sels à 20°C.

Cette étude a été effectuée en procédant de deux manières différentes :

- en mesurant l'activité de l'eau dans la solution saline saturée à 20°C,
- en déterminant l'humidité relative à laquelle un cristal du sel passe en solution.

Ainsi que nous le montrerons, les résultats obtenus ne peuvent être expliqués qu'à partir des propriétés des états métastables.

2°) Déterminer l'humidité relative critique de quelques sels ($Na_2 SO_4$, $K NO_3$, $Ba Cl_2$, $Ba (NO_3)_2$) à différentes températures (-10 à +80°C) , par mesure de l'activité de l'eau dans la solution saline saturée.

Les mesures ont notamment pu être effectuées sur des solutions salines aqueuses de sulfate de sodium, stables et métastables.

3°) Etudier la sursaturation en phase vapeur.

En raison des difficultés d'expérimentation, nous avons dû limiter cette étude à celle de la sursaturation des solutions à 20°C ; quelques expériences seulement ont été effectuées entre 0 et 20°C . De plus, l'étude a porté sur des gouttes isolées de 10 à 100 microns environ de diamètre.

C - Analyse critique des données de la littérature et confrontation des résultats expérimentaux.

Pour procéder à l'analyse des résultats obtenus par les deux méthodes d'expérimentation ci-dessus et juger de leur cohérence, il est nécessaire de connaître avec précision les diagrammes de phases des binaires ainsi que leurs pressions de vapeur (éventuellement pour des solutions métastables).

Or, les données de la littérature sont le plus souvent fragmentaires et quelquefois même contradictoires. Une analyse critique de ces données a donc été nécessaire. Nous l'avons basée sur l'emploi d'un critère de cohérence donné par C. LAFARGUE en 1952 et faisant intervenir la notion "d'activité de la glace". Ce même critère nous permettra de confronter en outre les résultats obtenus par les expériences en phase liquide et en phase vapeur.

Le plan de notre travail sera donc, en conclusion, le suivant :

I - Interdépendance des données de diagrammes de phases et de tensions de vapeur des binaires eau-sels minéraux.

II - Techniques expérimentales.

III - Résultats expérimentaux.

IV - Récapitulation et Analyse critique des résultats expérimentaux.

V - Conclusion générale .

- CHAPITRE I -

INTERDEPENDANCE DES DONNEES DE DIAGRAMMES DE PHASES ET DE TENSIONS DE VAPEUR DES BINAIRES EAU-SELS MINERAUX

INTERDEPENDANCE DES DONNEES DE DIAGRAMMES DE PHASES ET DE TENSIONS DE VAPEUR

1) OBJET DE CETTE ETUDE.

Pour interpréter les résultats des expériences en phase liquide et en phase vapeur sur les ruptures d'états métastables, il est nécessaire de connaître avec autant de précision que possible :

- les diagrammes de phases des binaires étudiés
- les humidités relatives critiques des sels.

Or, une analyse -même sommaire- des données de la littérature montre que si les diagrammes de phases sont relativement bien connus, il n'en est pas de même des tensions de vapeur dont les données sont souvent ou fragmentaires ou surabondantes, fréquemment contradictoires.

Les prolongements métastables des courbes de solubilité sont totalement inconnus. Ceux des courbes de congélation figurent exceptionnellement dans les tables (nous avons trouvé seulement celui du nitrate de strontium entre -5,4 et -14,5°C).

De même, si les tensions de vapeur sont données à différentes températures et concentrations, avec une précision tout à fait illusoire d'ailleurs, les valeurs relatives aux solutions saturées manquent le plus souvent. L'humidité relative critique à 20°C de différents sels a bien été déterminée par M. DIESNIS (1935), mais certains résultats sont sujets à caution.

Il était donc nécessaire de procéder tout d'abord à une analyse critique des données de la littérature. Nous l'avons effectuée en utilisant une méthode basée sur l'emploi d'un critère de cohérence permettant la confrontation des données de diagrammes de phases et de tensions de vapeur des solutions salines aqueuses (C. LAFARGUE, 1952).

Signalons qu'une analyse critique identique a été entreprise

au laboratoire pour un grand nombre de sels et en partie publiée (A. BRETON 1967 - J. JANIS, 1967).

2) HUMIDITE RELATIVE h D'UNE SOLUTION SALINE & HUMIDITE RELATIVE CRITIQUE h_c D'UN SEL.

Nous appellerons humidité relative h d'une solution saline aqueuse, le quotient :

$$h = \frac{p}{p_e}$$

de la pression p de vapeur de la solution à celle p_e de l'eau pure à la même température.

La signification physique de cette grandeur est évidente et constitue, en quelque sorte, une justification de la terminologie employée : Si l'on conditionne, à l'aide de la solution considérée, une enceinte de petites dimensions contenant de l'air, l'humidité relative de ce dernier - à l'équilibre - est égale à l'humidité relative de la solution.

Lorsque les pressions de vapeur sont suffisamment faibles, on peut confondre le rapport des pressions de vapeur avec le rapport des fugacités de la vapeur d'eau en équilibre avec la solution, et de la vapeur d'eau saturante à la température considérée. On voit donc que l'humidité relative d'une solution s'identifie pratiquement à l'activité de l'eau dans cette même solution.

Il en résulte également que l'humidité critique h_c d'un sel, à la température T, est pratiquement égale à l'activité de l'eau dans la solution saturée à cette température.

3) VARIATIONS DE h & DE h_c AVEC LA TEMPERATURE.

L'humidité relative h dépend à la fois de la concentration N de la solution et de la température T (la pression totale peut être considérée, pratiquement, comme constante).

Pour une solution de concentration N (sous ou sursaturée), les variations de h en fonction de T sont données par :

$$\frac{dh}{dT} = \frac{\partial h}{\partial T}$$

Or, l'expérience montre que, pour beaucoup de sels, la dérivée $\frac{\partial h}{\partial T}$ a une valeur très faible. Les variations d'humidité relative, à concentration constante, avec la température sont généralement très faibles - ce qui justifie l'emploi de solutions sous-saturées pour conditionner en vapeur d'eau une enceinte de petites dimensions. A titre d'exemple, nous donnons les valeurs de h(N, T) pour des solutions de chlorure de baryum, calculées à partir des tensions de vapeur déterminées par TAMMANN (1885).

TABLEAU I - 1.

T(°C) / N(%)	50,53	61,25	70,65	79,86	88,01	95,35	100,55
9,98	0,978	0,981	0,973	0,977	0,979	0,977	0,974
23,97	0,915	0,921	0,920	0,922	0,924	0,925	0,922
24,32	0,920	0,922	0,925	0,920	0,921	0,922	0,921
28,77	0,906	0,909	0,898	0,902	0,904	0,903	0,902

Par contre, pour une solution saturée

$$\frac{dh_c}{dT} = \frac{\partial h}{\partial T} + \frac{\partial h}{\partial N} \cdot \frac{dN}{dT}$$

les dérivées $\partial h/\partial T$, $\partial h/\partial N$ et dN/dT étant calculées au point défini par la courbe de solubilité du diagramme de phases. La dérivée dN/dT caractérise les variations de la solubilité en fonction de la température.

Pour la plupart des sels

$$\frac{\partial h}{\partial T} << \frac{\partial h}{\partial N} \cdot \frac{dN}{dT}$$

de sorte que :

$$\frac{dh_c}{dT} \sim \frac{\partial h}{\partial N} \cdot \frac{dN}{dT}$$

Comme $\partial h / \partial N < 0$, on voit que $dh_c/dT < 0$, si $dN/dT > 0$.

Autrement dit un sel, dont la solubilité croît en fonction de la température a une humidité relative qui diminue lorsque la température s'élève.

A titre d'exemple, nous donnons les valeurs de $h_c(T)$ calculées au laboratoire par J. JANIS (à partir des données d'ensemble de tension de vapeur, suivant la méthode que nous exposerons plus loin I, 7) pour KNO_3. (Tableau I, 2)

TABLEAU I - 2.

T(°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$h_c(T)$	0,967	0,952	0,931	0,907	0,879	0,849	0,814	0,778	0,739

4) ACTIVITE DE LA GLACE.

Nous définirons l'activité de la glace à une température donnée, en prenant comme état de référence l'eau surfondue à la même température (C. LAFARGUE, 1952).

Aux températures T < 0°C, les pressions de vapeur sont assez faibles pour que l'on ait pratiquement :

$$a_g(T) = \frac{p_g(T)}{p_e(T)}$$

$p_g(T)$ représentant la pression de vapeur de la glace à la température T et $p_e(T)$ celle de l'eau surfondue à la même température.

Le calcul de l'activité de la glace peut être effectué à partir de l'équation de GIBBS-HELMHOLTZ.

$$\frac{d(\text{Log } a_g)}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2}$$

ΔH représentant l'enthalpie de solidification de l'eau.

Les valeurs de $a_g(T)$ calculées par cette méthode entre 0 et - 100°C sont consignées dans le tableau (I, 3). Elles diffèrent peu de celles qui avaient été données par C. LAFARGUE (1952) et ont fait l'objet d'une analyse critique au laboratoire (A. BRETON, 1967). Elles sont vraisemblablement correctes jusqu'à - 50° C. Au delà de - 50°C elles fournissent seulement un ordre de grandeur, valable en première approximation.

5) CRITERE DE COHERENCE. -

En un point de la courbe de congélation du diagramme de phases d'un binaire, l'activité de l'eau dans la solution saline est égale à l'activité de la glace. Ce résultat est notamment valable au point eutectique. Or, en ce point qui appartient aussi à la courbe de solubilité, l'activité de l'eau dans la solution saline est égale à l'humidité relative critique du sel. On voit donc qu'à sa température eutectique, l'humidité relative critique d'un sel est égale à l'activité de la glace (C. LAFARGUE, 1952).

Ce résultat montre, en passant, qu'un sel est d'autant plus hygroscopique (h_c petit) que sa température eutectique est plus basse.

L'important critère de cohérence que nous venons de rappeler va nous permettre de procéder à une analyse critique des données de la littérature concernant les tensions de vapeur et les diagrammes de phases des binaires eau-sels minéraux.

TABLEAU I - 3

VALEURS DE L'ACTIVITE DE LA GLACE CALCULEES

A PARTIR DE L'EQUATION DE GIBBS-HELMHOTZ

T(°C)	a_g	T(°C)	a_g	T(°C)	a_g	T(°C)	a_g
0	1	- 26	0,773	- 51	0,603	- 76	0,466
- 1	0,990	- 27	0,767	- 52	0,596	- 77	0,461
- 2	0,981	- 28	0,760	- 53	0,591	- 78	0,456
- 3	0,971	- 29	0,752	- 54	0,585	- 79	0,451
- 4	0,962	- 30	0,745	- 55	0,579	- 80	0,447
- 5	0,953	- 31	0,737	- 56	0,573	- 81	0,442
- 6	0,943	- 32	0,730	- 57	0,567	- 82	0,437
- 7	0,934	- 33	0,723	- 58	0,561	- 83	0,433
- 8	0,925	- 34	0,716	- 59	0,555	- 84	0,428
- 9	0,916	- 35	0,709	- 60	0,550	- 85	0,424
-10	0,907	- 36	0,701	- 61	0,544	- 86	0,419
- 11	0,899	- 37	0,694	- 62	0,539	- 87	0,415
- 12	0,890	- 38	0,687	- 63	0,533	- 88	0,411
- 13	0,881	- 39	0,681	- 64	0,528	- 89	0,406
- 14	0,873	- 40	0,674	- 65	0,522	- 90	0,402
- 15	0,864	- 41	0,667	- 66	0,517	- 91	0,398
- 16	0,856	- 42	0,660	- 67	0,511	- 92	0,394
- 17	0,847	- 43	0,654	- 68	0,506	- 93	0,389
- 18	0,839	- 44	0,647	- 69	0,501	- 94	0,385
- 19	0,831	- 45	0,641	- 70	0,496	- 95	0,381
- 20	0,823	- 46	0,634	- 71	0,491	- 96	0,377
- 21	0,814	- 47	0,628	- 72	0,486	- 97	0,373
- 22	0,806	- 48	0,621	- 73	0,481	- 98	0,369
- 23	0,798	- 49	0,615	- 74	0,476	- 99	0,365
- 24	0,791	- 50	0,609	- 75	0,471	-100	0,361
- 25	0,783						

6) ANALYSE CRITIQUE DES DONNEES DE TENSIONS DE VAPEUR.

Les tensions de vapeur des solutions salines aqueuses sont souvent données dans la littérature à différentes températures.

Il est impossible de juger de la cohérence des valeurs indiquées par une simple lecture, en raison des importantes variations des pressions de vapeur en fonction de la température (à concentration donnée). L'analyse ci-dessus montre que la confrontation des valeurs de h(N, T) est par contre très facile.

A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau (I - 4) les valeurs de p (en mm de Hg) qui correspondent aux données du tableau (I - 1) relatif à des solutions de $BaCl_2$.

TABLEAU I - 4.

T(°C) / N(%)	50,53	61,25	70,65	79,86	88,01	95,35	100,55
9,98	93,0	155,4	234,2	345,4	477,7	627,7	755,3
23,97	87,0	145,9	221,4	326,1	450,9	594,4	715,3
24,32	87,4	146,0	222,6	325,2	449,3	592,3	713,8
28,77	86,1	144,0	216,1	319,0	441,1	580,1	699,5

L'analyse des données de la littérature permet de constater que, pour certaines solutions salines, h(N) est pratiquement indépendant de T. C'est le cas pour les solutions de chlorure de baryum (Tableau I - 1).

Pour d'autres solutions, h(N) varie faiblement avec T, mais de façon régulière ; exemple : $NaNO_3$ (Tableau I - 5)

TABLEAU I - 5.

N = 23, 1 %

T(°C)	23,1	41,5	49,1	65,6	75,4	86,0
h	0,924	0,908	0,903	0,897	0,893	0,890

(valeurs de h déduites des pressions de vapeur données par WULLNER, 1858).

Mais dans de très nombreux cas, lorsqu'on reporte les valeurs de h à différentes températures sur un même graphique, on obtient des nuages de points qui révèlent d'importantes divergences entre les déterminations des divers auteurs. L'effet de température (s'il existe) est complètement masqué par les erreurs expérimentales. La seule solution consiste, dans ce cas, à prendre la courbe moyenne passant par l'ensemble des points. A titre d'exemple, nous donnons :

- dans le tableau (I, 6) les valeurs de h à différentes températures pour une solution de nitrate de potassium de concentration N = 53,6 %.

- dans les tableaux (I, 7 à 14) les valeurs moyennes de h(N), déterminées (après une analyse critique) à partir des tensions de vapeur données dans la littérature pour des solutions de :

  Chlorure de sodium (Tableau I, 7) données de la littérature entre 0 et 30°C (JANIS, 1967) .

  Sulfate de sodium (Tableau I, 8) données à 70°C et 100°C (JANIS 1967).

  Chlorure de baryum (Tableau I, 9) données de la littérature à 25°C et 100°C (JANIS, 1967).

  Nitrate de baryum (Tableau I, 10) données de la littérature à 100°C.

  Nitrate de potassium (Tableau I, 11) données de la littérature à 20°C et 100°C (JANIS, 1967).

  Sulfate d'ammonium (Tableau I, 12) données de la littérature à 100°C.

Nitrate de plomb (Tableau I, 13) données de la littérature à 100°C.

Nitrate de strontium (Tableau I, 14) données de la littérature à 100°C

TABLEAU I - 6.

T(°C)	64, 92	67, 55	69, 77	72, 94	75	77, 62	80, 75	83, 84	89, 55	90, 67	91, 55	95, 32	98, 64	99, 96
h	0, 808	0, 801	0, 800	0, 799	0, 835	0, 795	0, 795	0, 794	0, 818	0, 803	0, 789	0, 789	0, 783	0, 785

TABLEAUX

I - 7		I - 8		I - 9		I - 10	
NaCl		$Na_2 SO_4$		$BaCl_2$		$Ba(NO_3)_2$	
$\bar{h}$	%	$\bar{h}$	%	$\bar{h}$	%	$\bar{h}$	%
1	0	1	0	1	0	1	0
0, 972	5	0, 988	5	0, 989	5	0, 993	5
0, 936	10	0, 974	10	0, 976	10	0, 985	10
0, 892	15	0, 958	15	0, 960	15	0, 976	15
0, 840	20	0, 941	20	0, 942	20	0, 966	20
0, 775	25	0, 921	25	0, 919	25	0, 958	24
0, 697	30	0, 899	30	0, 891	30		
		0, 875	35	0, 860	35		

TABLEAUX

I - 11		I - 12		I - 13		I - 14	
KNO_3		$(NH_4)_2 SO_4$		$Pb(NO_3)_2$		$Sr(NO_3)_2$	
$\bar{h}$	%	$\bar{h}$	%	$\bar{h}$	%	$\bar{h}$	%
1	0	1	0	1	0	1	0
0,987	5	0,989	5	0,994	5	0,990	5
0,975	10	0,976	10	0,989	10	0,979	10
0,959	15	0,960	15	0,983	15	0,966	15
0,943	20	0,942	20	0,976	20	0,951	20
0,928	25	0,922	25	0,968	25	0,934	25
0,911	30	0,900	30	0,959	30	0,914	30
0,892	35	0,873	35	0,950	35	0,891	35
0,871	40	0,844	40	0,940	40	0,863	40
0,846	45	0,815	44	0,929	45	0,832	45
0,818	50			0,917	50		
0,785	55						
0,747	60						
0,703	65						

Nous utiliserons les valeurs de h(N) données dans ces tableaux pour déterminer théoriquement :

- l'humidité relative critique $h_c(T)$ du sulfate de sodium, chlorure de baryum, nitrate de baryum et nitrate de potassium qui ont fait l'objet d'une étude expérimentale (chapitre III, B2).

- La courbe de congélation, y compris son prolongement métastable, pour des solutions de chlorure de sodium, sulfate d'ammonium, nitrate de plomb et nitrate de strontium.

Nous aurons en effet besoin de connaître ce prolongement pour placer le point α_c et procéder à une analyse critique des résultats concernant la sursaturation.

7) CALCUL DE L'HUMIDITE RELATIVE CRITIQUE D'UN SEL A DIFFERENTES TEMPERATURES.

La connaissance de $h(N)$ et de la courbe de solubilité relatifs à un sel donné, permet de calculer une valeur approchée de $h_c(T)$.

Soit en effet, T la température à laquelle la solution de concentration N est saturée. On a :

$$h_c(T) \sim h(N)$$

L'approximation est d'autant meilleure que, pour le binaire considéré, les variations de h en fonction de la température, à concentration constante, sont plus faibles.

Pour vérifier la validité des calculs effectués, on peut les soumettre au critère de cohérence (I , 5) . En effet, à la température eutectique, on doit avoir :

$$h_c(T_e) = a_g(T_e)$$

La courbe $h_c(T)$ doit donc passer par le point de coordonnées T_e , $a_g(T_e)$.

Nous donnons :

- dans les tableaux (I , 15 à 18) les valeurs de $h_c(T)$ pour les sels suivants : sulfate de sodium, chlorure de baryum , nitrate de baryum et nitrate de potassium.

- dans le tableau (I , 19) les valeurs de h_c à 20°C pour tous les sels étudiés dans ce travail.

La cohérence des résultats obtenus apparaîtra au chapitre (III , B1 et 2).

TABLEAU I - 15

- $Na_2 SO_4$ -

h_c	T (°C)	PHASE SOLIDE - POINTS CARACTERISTIQUES
0,990	-1,2	E glace + $Na_2 SO_4$, $10H_2O$
0,988	0	$Na_2 SO_4$, $10H_2O$
0,984	5	"
0,980	10	"
0,968	15	"
0,953	20	"
0,937	25	"
0,907	30	"
0,884	32,4	P $Na_2 SO_4$, $10H_2O$ + $Na_2 SO_4$
0,965	-4	E' $Na_2 SO_4$, $7H_2O$ + glace
0,957	0	$Na_2 SO_4$, $7H_2O$
0,943	5	"
0,929	10	"
0,913	15	"
0,895	20	"
0,876	24	P' $Na_2 SO_4$, $7H_2O$ + $Na_2 SO_4$
0,868	15	$Na_2 SO_4$
0,873	20	"
0,877	25	"
0,881	30	"
0,884	35	"
0,886	40	"
0,890	50	"
0,893	60	"
0,896	70	"
0,898	80	"

TABLEAU I - 16

- $BaCl_2$ -

h_c	T (°C)	PHASE SOLIDE - POINTS CARACTERISTIQUES
0,929	-7,5	E glace + $BaCl_2$, $2H_2O$
0,922	0	$BaCl_2$, $2H_2O$
0,918	5	"
0,914	10	"
0,910	15	"
0,905	20	"
0,900	25	"
0,897	30	"
0,893	35	"
0,889	40	"
0,886	45	"
0,881	50	"
0,874	60	"
0,867	70	"
0,860	80	"

TABLEAU I - 17

- $Ba(NO_3)_2$ -

h_c	T (°C)	PHASE SOLIDE - POINTS CARACTERISTIQUES
0,994	-0,55	E glace + $Ba(NO_3)_2$
0,993	0	$Ba(NO_3)_2$
0,992	5	"
0,991	10	"
0,989	15	"
0,988	20	"
0,986	25	"
0,984	30	"
0,981	40	"
0,976	50	"
0,972	60	"
0,968	70	"
0,963	80	"
0,959	90	"

TABLEAU I - 18

- $K NO_3$ -

h_c	T (°C)	PHASE SOLIDE - POINTS CARACTERISTIQUES
0, 974	-2, 7	E glace + $K NO_3$
0, 967	0	$K NO_3$
0, 960	5	"
0, 952	10	"
0, 942	15	"
0, 931	20	"
0, 920	25	"
0, 907	30	"
0, 891	35	"
0, 879	40	"
0, 849	50	"
0, 814	60	"
0, 778	70	"
0, 739	80	"

TABLEAU I - 19

SELS	h_c (20°C)	SELS	h_c (20°C)
Na Cl	0, 754	$Ba(NO_3)_2$	0, 988
$NaNO_3$	0, 745	KNO_3	0, 931
Na_2SO_3	0, 926	$(NH_4)_2SO_4$	0, 823
Na_2SO_4	0, 953	$Pb(NO_3)_2$	0, 952
$BaCl_2$	0, 905	$Sr(NO_3)_2$	0, 855

8) DETERMINATION THEORIQUE DU PROLONGEMENT METASTABLE DE LA COURBE DE CONGELATION.

Lorsque l'humidité relative d'une solution, à concentration constante, dépend peu de la température, la détermination théorique de sa courbe de congélation peut être effectuée à partir des valeurs de h (N) .

En effet, si T représente la température du point de la courbe de congélation (ou de son prolongement métastable) qui correspond à la concentration N , on a :

$$h(N) = a_g(T)$$

Pour calculer T , il suffit de chercher à quelle température l'activité de la glace est égale à $h(N)$. Le point de coordonnées (T , N) appartient à la courbe de congélation C , ou à son prolongement métastable si $T < T_e$ (C. LAFARGUE, 1952).

Bien entendu, la détermination est valable essentiellement pour les binaires pour lesquels l'humidité relative h , à concentration donnée, varie peu avec la température. On peut, en confrontant la détermination théorique de C à la branche de congélation expérimentale connue aux températures $T > T_e$, juger avec quelle précision le prolongement métastable est ainsi déterminé.

Nous verrons que la connaissance, même approximative, de ce prolongement métastable est très importante pour pouvoir interpréter les résultats concernant les ruptures de sursaturation.

Nous donnons, dans les tableaux (I , 20 à 23) , les coordonnées de quelques points de la courbe de congélation déterminées théoriquement ($T \gtrsim T_e$) et expérimentalement ($T < T_e$) pour des solutions de :

- chlorure de sodium (Tableau I , 20)
- sulfate d'ammonium (Tableau I , 21)
- nitrate de plomb (Tableau I , 22)
- nitrate de strontium (Tableau I , 23)

On voit que pour chaque concentration les températures de congélation calculées théoriquement sont légèrement plus basses que les températures déterminées expérimentalement mais que l'accord reste satisfaisant.

TABLEAU I - 20

Na Cl

%	T (°C) (Tension de vapeur)	T (°C) Diagramme de phases)
0	0	0
7, 8	- 5, 1	- 5
14	-10, 6	-10
18, 9	-16, 4	-15
22, 5	-21, 7	-20
23, 35 (E)	-23, 1	-21, 3
25	-26, 2	
27	-30, 2	
29	-34, 3	
31	-39, 1	

TABLEAU I - 21

$(NH_4)_2 SO_4$

%	T (°C) (Tension de vapeur)	T (°C) (Diagramme de phases)
10	- 2, 5	- 2, 5
15	- 4, 2	- 4, 2
20	- 6, 1	- 6, 1
25	- 8, 4	- 8, 4
30	-10, 8	-10, 9
35	-13, 8	-14
39, 8 (E)	-17, 7	-19
41	-18, 4	
42	-19, 3	
44	-21	

TABLEAU I - 22

$Pb(NO_3)_2$

%	T (°C) (Tension de vapeur)	T (°C) (Diagramme de phases)
0	0	0
9, 8	- 1, 1	- 1
20	- 2, 5	- 2
26 (E)	- 3, 5	- 2, 7
33	- 5	
44, 5	- 7, 5	
52, 9	-10	

TABLEAU I - 23

$Sr(NO_3)_2$

%	T (°C) (Tension de vapeur)	T (°C) (Diagramme de phases)
0	0	0
10	- 2, 2	- 1, 9
20	- 5, 2	- 4, 2
24, 7 (E)	- 6, 9	- 5, 4
25	- 7	- 5, 5
30	- 9, 3	- 7
35	-11, 9	- 8, 8
40	-15, 1	-11
44	-18, 2	-14, 3

9) CONFRONTATION DES EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE ET EN PHASE VAPEUR.

Lorsqu'on provoque la surfusion ou la sursaturation d'une solution, primitivement sous-saturée, par un refroidissement progressif, il est logique de prendre comme paramètre, pour caractériser le degré de métastabilité obtenu la différence

$$\Delta T = T - T'$$

entre la température T à laquelle aurait dû précipiter le premier cristal de glace ou de sel et la température T' à laquelle la rupture de l'état métastable se produit effectivement.

Par contre, lorsque la sursaturation d'une goutte de solution saline a été obtenue par abaissement de l'humidité relative de l'air qui l'entoure, le paramètre expérimentalement accessible qui caractérise le degré de métastabilité est la différence

$$\Delta h = h_c - h$$

entre l'humidité critique h_c du sel à la température de l'expérience et l'humidité relative h à laquelle la rupture de la sursaturation a lieu.

Il est facile d'établir un lien entre les deux types d'expérimentation.

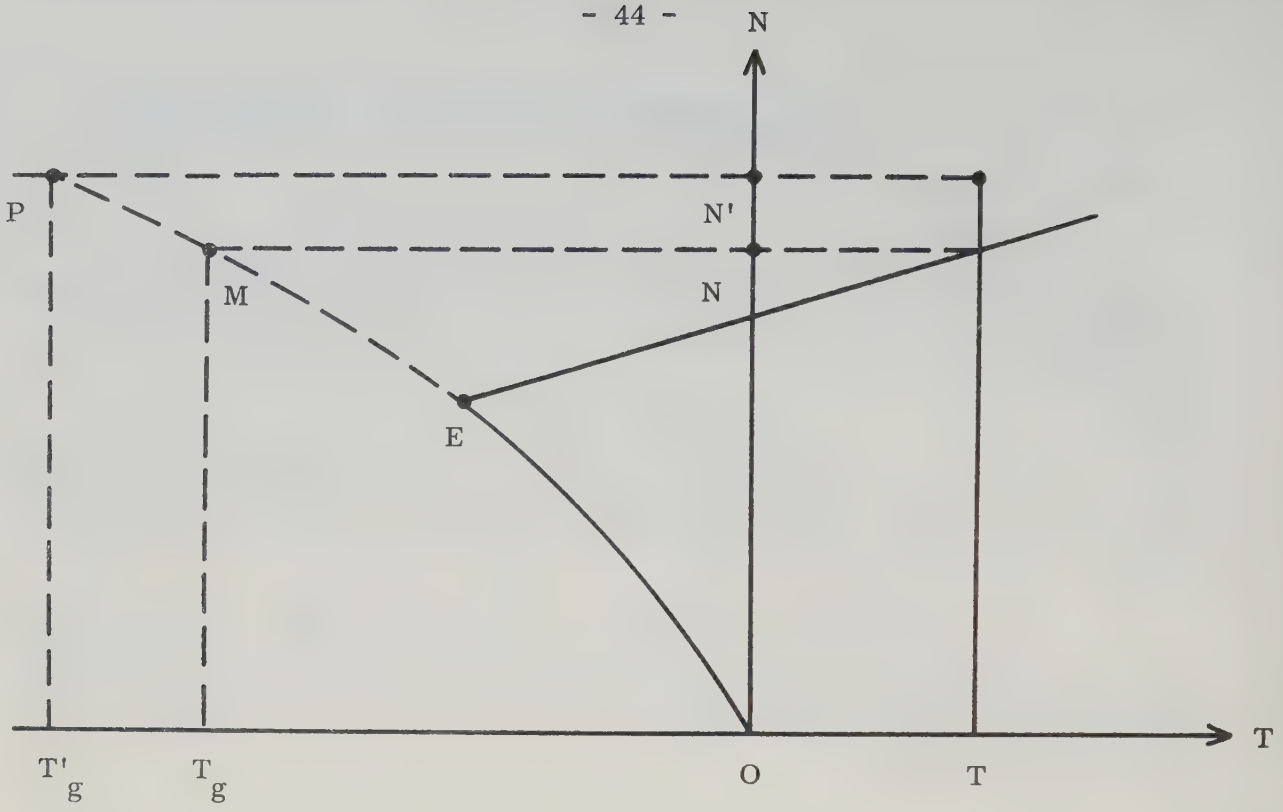
Supposons que pour la solution considérée, l'humidité relative, à concentration fixe, ne dépende pratiquement pas de la température.

Soient respectivement N' et N les concentrations de la solution sursaturée et de la solution saturée à la température T. Désignons par ailleurs par T'_g et T_g les points du prolongement métastable de la courbe de congélation qui correspondent aux concentrations N' et N.

$$h_c(T) \sim a_g(T_g)$$

$$h \sim a_g(T'_g)$$

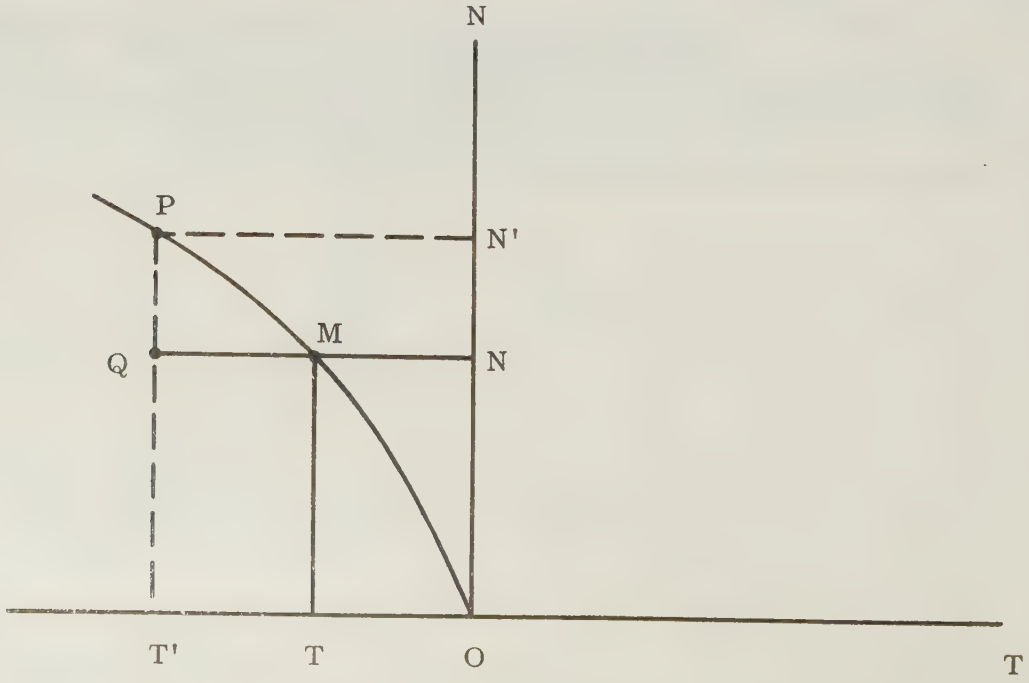
et $$\Delta h = h_c - h \sim a_g(T_g) - a_g(T'_g)$$



Δh mesure la différence des activités de la glace aux températures T_g et T'_g.

Considérons maintenant le cas d'une rupture de surfusion.

La congélation de la solution de concentration N ne se produit pas à la température T indiquée par la courbe de congélation, mais à la température $T' < T$. Le degré de surfusion est $\Delta T = T - T'$.



Considérons le point M de la courbe de congélation de coordonnées (T , N) . Soit P le point de cette même courbe qui correspond à la température T' ; la concentration relative au point P est N' . La différence des activités de la glace entre les points M et P (identique à celle qui existe entre les points M et Q) est :

$$\Delta a = a_g (T) - a_g (T')$$

soit :

$$\Delta a \sim h(N) - h(N')$$

On voit ainsi que les paramètres Δa et Δh ont la même signification.

Le déséquilibre d'activité de la glace entre les températures normale de congélation et de rupture de surfusion et le déséquilibre d'activité de l'eau entre la solution saturée et la solution sursaturée ont donc des significations identiques. Or ce sont ces déséquilibres qui, ainsi que nous le verrons, commandent la cessation de la métastabilité.

Rappelons que L. BABIN (1966) avait précisément mis en évidence une loi de dépendance très simple entre la courbe d'hypercongélation Γ et la courbe normale de congélation en considérant le paramètre Δa . Mais sa signification pouvait paraître assez mystérieuse.

Cette analyse montre qu'il joue en réalité un rôle identique au paramètre Δh . Un pont se trouve ainsi jeté entre les expériences en phase liquide et les expériences en phase vapeur.

- CHAPITRE II -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A – EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE.

Les solutions sont préparées par pesée, à partir de produits purs du commerce, et dissous dans de l'eau bidistillée. On n'a pas cherché à purifier plus complètement les constituants des binaires, l'expérience en ayant démontré l'inutilité ; dans la majorité des cas les concentrations ont été vérifiées soit par dosage soit par conductimétrie.

1°) ETUDE DE LA SURFUSION ET DE LA SURSATURATION DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES EN VOLUMES DE 2 cm^3 ENVIRON.

Chaque solution est introduite dans des ampoules en verre, par aspiration sous vide (au sein d'une étuve thermostatée dans le cas de solutions saturées à des températures supérieures à la température ambiante). Les ampoules sont ensuite scellées à la flamme puis placées sur un support spécial animé d'un mouvement basculant.

a) Techniques de refroidissement ou de réchauffement.

Pour l'étude de la surfusion, le dispositif précédent est plongé dans un bain d'alcool absolu refroidi à l'aide d'un thermostat à circulation permettant d'atteindre - 50°C environ.

Pour l'étude de la sursaturation, on utilise soit un bain d'alcool, soit un bain d'huile de silicone refroidi ou éventuellement chauffé à l'aide de thermostats à circulations couvrant un domaine de températures s'étendant de -50°C à +150°C .

La vitesse de refroidissement peut varier entre 0,5 et 2°C par minute.

La température du bain est repérée à l'aide d'un thermomètre dont les indications sont vérifiées à l'aide de thermocouples. On n'a pas trouvé de gradient appréciable de température à l'intérieur du bain. La température de ce dernier est connue à mieux que $\pm$ 0,5°C .

b) Détection du changement d'état.

Le changement d'état est repéré visuellement. Aucune confusion n'est possible entre la congélation et la cristallisation des solutions. De même, la précipitation de glace au sein de solutions ayant préalablement cristallisé ou celle de sel dans des solutions ayant congelé en premier est parfaitement visible.

Lorsque plusieurs formes cristallines peuvent être obtenues, il est généralement facile de les distinguer (cas du sulfate de sodium, du sulfite de sodium, ...)

c) Présentation des résultats.

Pour chaque binaire et chaque concentration, on étudie le comportement d'une quarantaine d'échantillons soumis à plusieurs refroidissements et réchauffements successifs (quatre en général).

Les résultats sont dépouillés statistiquement.

Pour chaque binaire et chaque concentration, on calcule les valeurs de

$$P = \frac{1}{N_t} \frac{\Delta N}{\Delta T}$$

$$\emptyset = \frac{N}{N_t}$$

ΔN représentant le nombre de congélations ou cristallisations observées dans l'intervalle T , $T + \Delta T$; N le nombre total d'échantillons ayant congelé ou cristallisé à la température T ; N_t le nombre total d'expériences effectuées.

T peut être pris égal à 1°C , compte tenu de la précision des observations .

La figure (II , 1) montre comment varie P dans les différents intervalles de températures adjacents.

La figure (II , 2) représente la courbe des variations de Ø en fonction de T .

On peut ainsi mettre en évidence une température plus probable de congélation ou de cristallisation (maximum de P) et déterminer l'intervalle de températures à l'intérieur duquel on observe 80 % des congélations ou des cristallisations (en éliminant 10 % des températures les plus basses ou les plus élevées).

Dans les tableaux de résultats III A (1 à 10) ont donc été reportées les indications suivantes, pour chaque binaire et chaque concentration :

- le nombre total de cycles de refroidissements et de réchauffements successifs.

- le nombre total d'expériences effectuées.

- la température plus probable de congélation ou de cristallisation.

- l'intervalle de températures qui groupe 80 % des congélations ou des cristallisations.

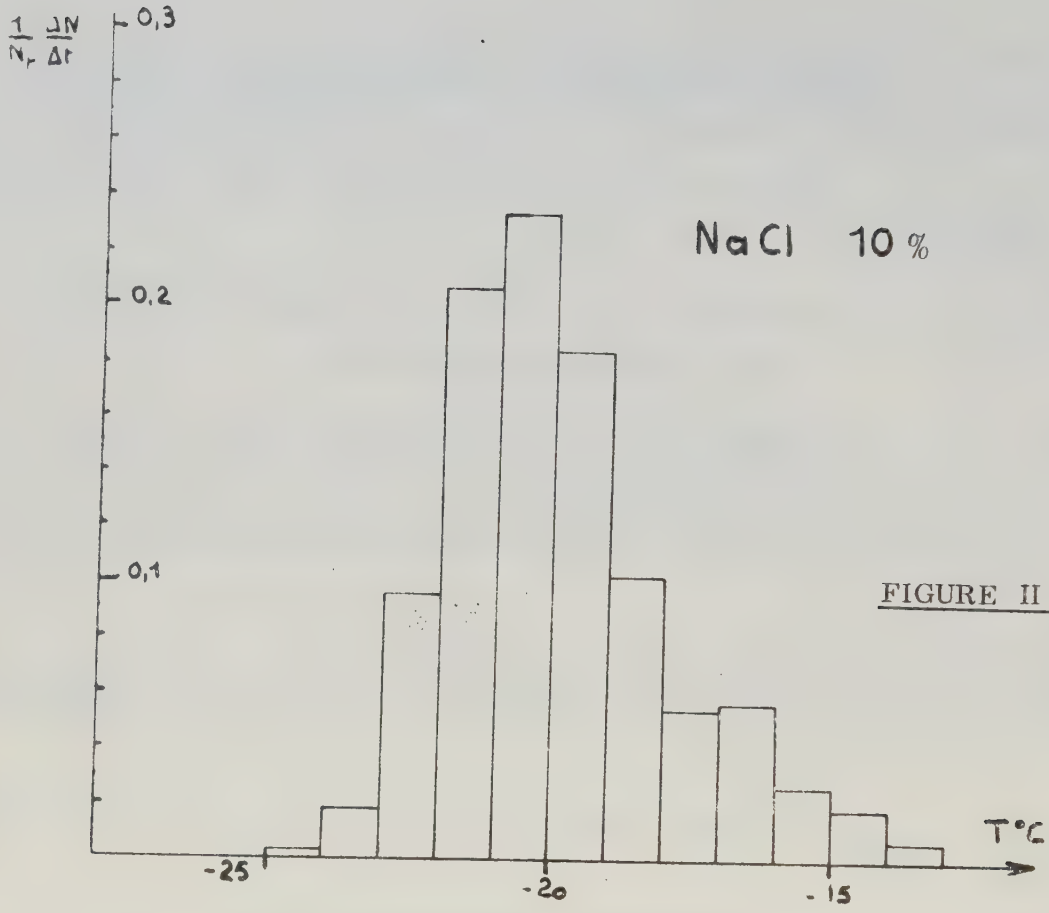


FIGURE II , 1

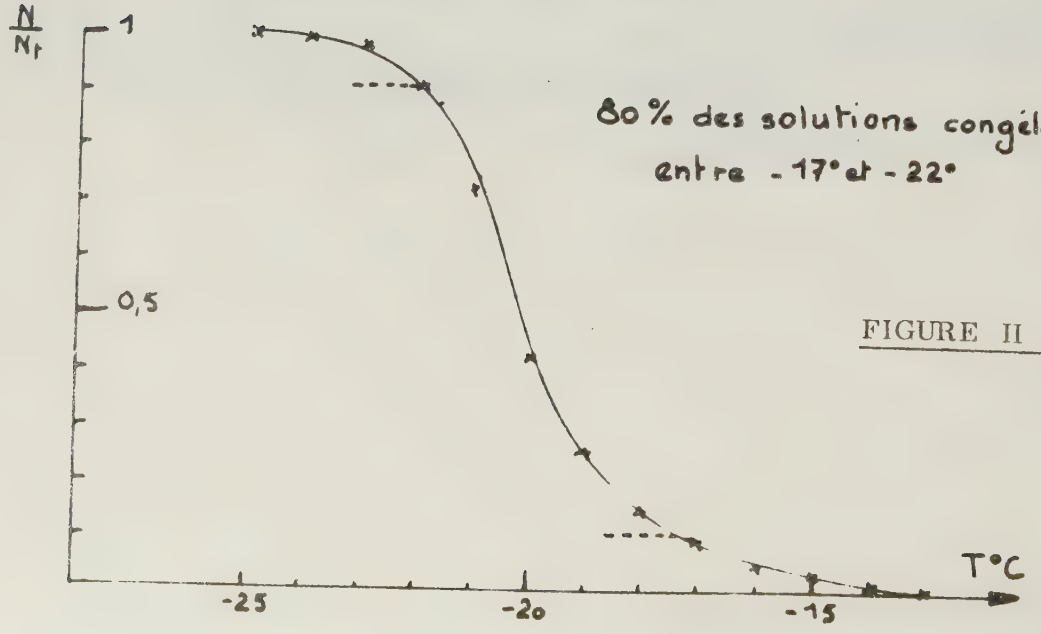


FIGURE II , 2

2°) ETUDE DE LA SURFUSION ET DE LA SURSATURATION DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES EN VOLUMES DE QUELQUES MICRONS-CUBES.

L'étude de la surfusion ou de la sursaturation de très faibles volumes, de l'ordre de quelques microns-cubes, soulève de grandes difficultés. L'observation visuelle directe doit être remplacée par l'observation microscopique. Par ailleurs, le dépouillement statistique des observations implique un nombre élevé d'expériences. Pour ces différentes raisons, l'étude de la surfusion et de la sursaturation de gouttes isolées a été remplacée par celle du comportement d'une importante population de gouttes (émulsion de la solution au sein d'un support inerte). Le changement d'état est détecté par analyse thermique différentielle.

On obtient ainsi, directement par lecture du thermogramme, une information statistique sur le comportement d'un nombre élevé de gouttes de quelques microns de diamètre (10^{12} environ).

a) Réalisation des émulsions.

Les solutions sont dispersées sous forme d'émulsion dans un mélange d'huile de vaseline (15 g) et de lanoline (5 g) à raison de 5 g. de phase aqueuse. Un mixer rapide (20.000 tours/minute)permet d'obtenir rapidement une émulsion stable dont la répartition granulométrique est relativement homogène (gouttes de 2 à 8 microns de diamètre).

La préparation d'émulsions de solutions de faibles concentrations (inférieures à celles des solutions saturées à la température ambiante) ne soulève pas de difficultés.

Pour obtenir des solutions hyperconcentrées à la température ordinaire (saturées à des températures très élevées de 100 ou même 200°C), on peut utiliser la technique suivante, mise au point au laboratoire pour étudier les propriétés des solutions hors d'équilibre. On utilise la propriété que présente le support émulsionnant d'être perméable à l'eau. On réalise une émulsion de la solution sous-saturée et l'on fait évaporer les gouttes de l'émulsion à travers le support émulsionnant. On obtient ainsi des gouttes de solution hyperconcentrée dont la concentration peut être déduite de la connaissance de l'eau perdue par évaporation. Le phénomène étant symétrique (on peut, de la même façon, provoquer un grossissement des gouttes de l'émulsion par condensation de la vapeur d'eau à travers le support émulsionnant), il est possible de contrôler les résultats obtenus.

Signalons enfin que pour certains binaires la mise en évidence des points β a nécessité la mise en oeuvre d'une technique particulière. On disperse directement des cristaux du sel finement broyés au sein de l'émulsionnant, en présence d'eau ; on obtient après mixage deux sortes de gouttes : des gouttes de solution en équilibre avec des cristaux de sel ; des gouttes de solution dont la concentration varie avec la quantité d'eau incorporée.

Cellule de mesure - Système de refroidissement et de réchauffement.

L'émulsion à étudier est placée dans une cavité d'une cellule de mesure constitutée par un anneau cylindrique de laiton (Figure II , 3) de 5 cm de diamètre, de 3 cm de hauteur, et dont la paroi a 0,5 cm d'épaisseur. Trois cavités cylindriques de 1,5 cm de profondeur et larges de 3 mm sont percées dans la paroi parallèlement à la génératrice du cylindre.

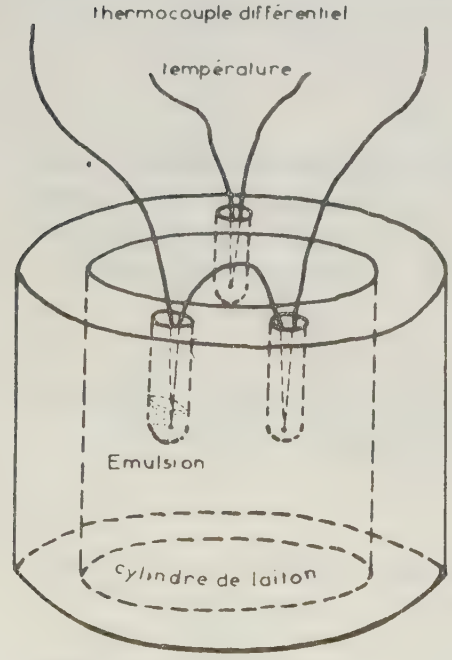


FIGURE II , 3

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

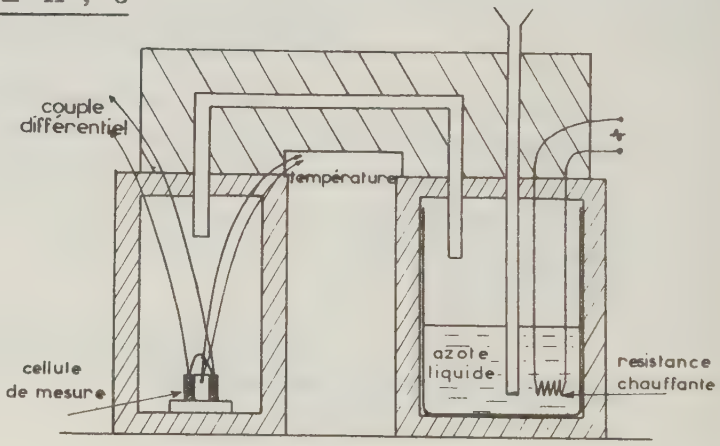


FIGURE II , 4

Le système de refroidissement (Figure II , 4) est constitué par un bouilleur à azote liquide ; une résistance de 1.000 Ω reliée à un rototransformateur permet de faire varier à volonté le débit gazeux. La cellule est introduite dans une boîte isolante en Klégecell qui reçoit le tube à dégagement du bouilleur à azote liquide. La vitesse de refroidissement de la cellule est donc fonction de la différence de potentiel établie aux bornes de la résistance. Nous avons refroidi en général à la vitesse de 2°C par minute.

Pour atteindre linéairement des températures de l'ordre de -100°C un dispositif différent est utilisé.

Une tige tronconique en laiton plonge directement dans un dewar contenant de l'azote liquide ; la cellule est introduite dans la partie supérieure de la tige. Un système automatique d'alimentation du dewar permet de refroidir linéairement la cellule de mesure. Inversement, par le biais d'une résistance placée à l'intérieur de la tige, le réchauffement de la cellule s'effectue automatiquement à la vitesse choisie.

Le changement d'état est détecté par analyse thermique différentielle.

Un thermocouple Chromel-Constantan préalablement étalonné permet de connaître à chaque instant la température de la cellule. Un second thermocouple donne à chaque instant le gradient de température existant entre l'émulsion et la cellule. Les indications de ces deux thermocouples sont transmises à un enregistreur A. T. D. à deux voies (type Kipp Zonen Micrograph).

Le changement d'état se traduit par des "pics" caractéristiques sur les courbes d'enregistrement (Figure II , 5).

Il est nécessaire d'étudier le comportement des binaires au refroidissement puis au réchauffement. En effet, pour pouvoir interpréter les résultats obtenus au refroidissement, notamment lorsque plusieurs formes cristallines peuvent coexister, il faut analyser les différents accidents qui se présentent au réchauffement (eutectiques, fins de fusion ou de dissolution , ...) . Dans certains cas même, des accidents peuvent être observés au réchauffement (congélation, cristallisation, ...) alors qu'aucun phénomène n'apparaît au refroidissement.

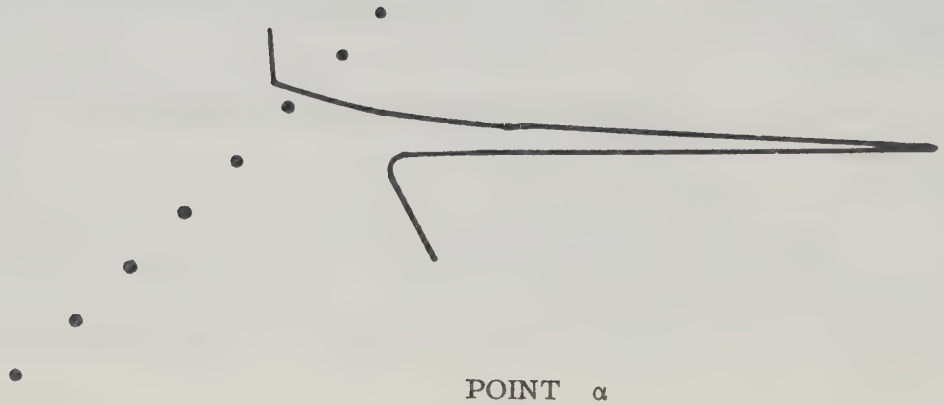
Les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux III B (1 à 10) . Pour chaque binaire et chaque concentration sont indiqués :

- le nombre d'expériences effectuées.

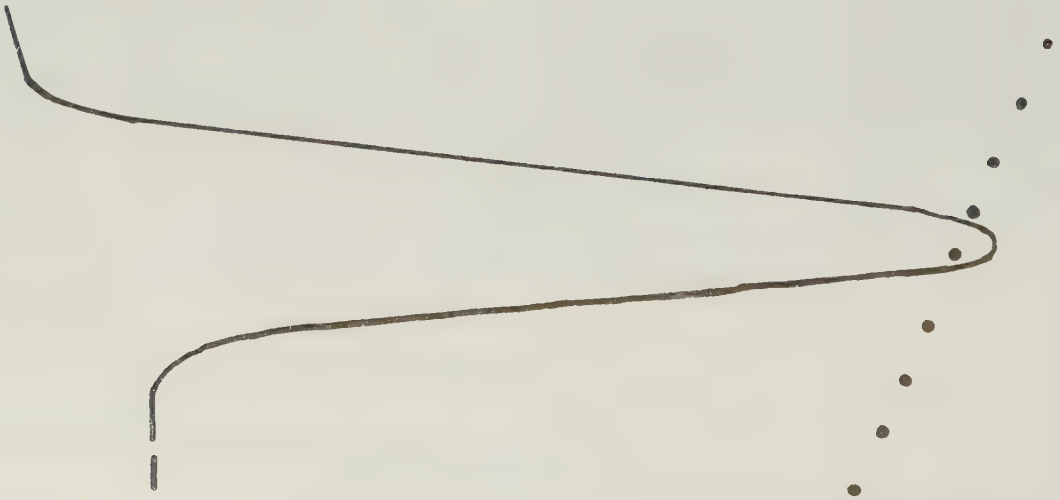
- la température plus probable de congélation ou de cristallisation (correspondant au sommet du pic d'A. T. D.).

- l'étalement du signal d'A. T. D. (la première température indique le début du changement d'état, la seconde la fin de celui-ci).

FIGURE II , 5



POINT α



CONGELATION NORMALE

B - EXPERIENCES EN PHASE VAPEUR.

1°) DETERMINATION DE L'HUMIDITE RELATIVE CRITIQUE h_c DES SELS.

a) Méthode de la goutte.

Principe : On prépare une solution saturée du sel dont on détermine l'humidité relative à l'aide d'une goutte étalon de chlorure de lithium.

La solution à étudier est introduite dans une cuve de verre de quelques centimètres cubes (Figure II , 6) obturée à l'aide d'un couvercle de deux millimètres d'épaisseur, l'étanchéité étant assurée par de la graisse à vide.

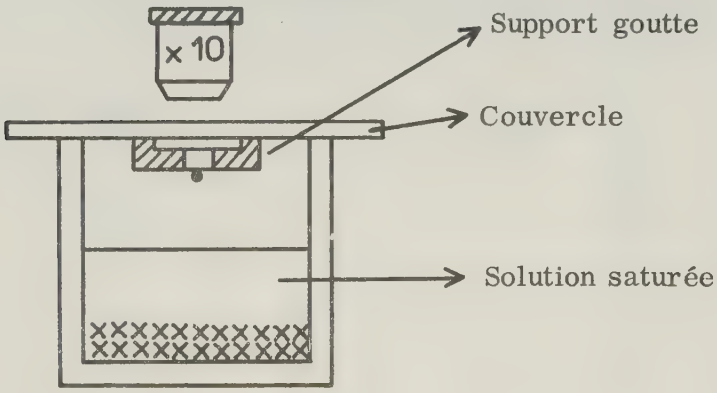


FIGURE II , 6

Pour éviter d'avoir un gradient de concentration au sein de la solution, le volume de celle-ci est comparable au volume du sel en excés. En outre, les parois intérieures latérales de la cuve sont recouvertes de papier filtre imprégné de la solution.

Une goutte de chlorure de lithium est fixée à un fil très fin

d'araignée (diamètre de l'ordre de 0,1 micron) que l'on tend au dessus de la solution. La goutte se met plus ou moins rapidement en équilibre de pression de vapeur, avec l'air environnant, soit par condensation de vapeur d'eau (la goutte augmente de diamètre), soit par évaporation (son diamètre diminue).

Lorsque l'équilibre est atteint, la mesure du diamètre de la goutte permet de déduire l'humidité relative de l'air qui l'entoure, c'est-à-dire l'humidité relative de la solution conditionnante.

En effet, si les rapports des diamètres d'équilibre $D(h)/D(0,84)$ d'une goutte placée à une humidité relative h connue et à 0,84 (prise comme humidité relative de référence) ont été déterminés, la connaissance du diamètre d'équilibre $D(x)$ de la goutte à une humidité inconnue x permet de déduire du rapport $D(x)/D(0,84)$ la valeur de l'humidité relative inconnue x.

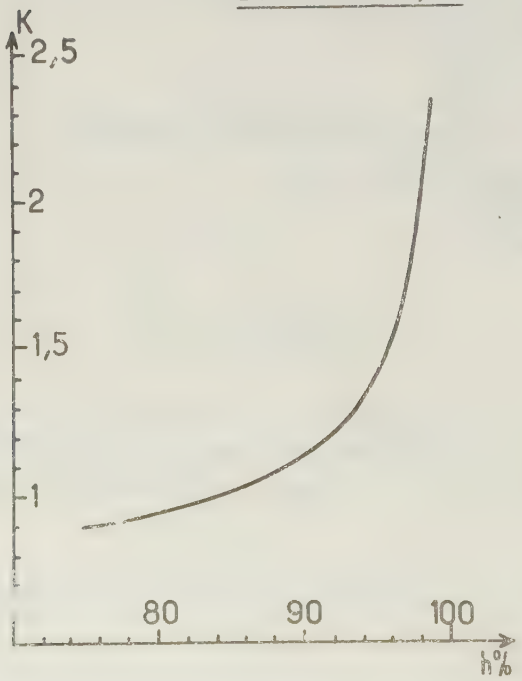
Nous avons reporté dans le tableau (II , 1) les valeurs des concentrations relatives à une solution de chlorure de lithium qui correspondent à des humidités relatives variant de 1 en 1% à 25°C (calculs effectués au Laboratoire par P. CARRIER - 1965).

On en a déduit les valeurs du rapport de grossissement :

$$K = \frac{D(h)}{D(0,84)}$$

en fonction de h pour une goutte de solution de chlorure de lithium (Tableau II , 2)

FIGURE II , 7



La courbe représentant les variations de K en fonction de h (Figure II , 7) montre que la détermination de h par cette méthode est d'autant plus précise que h a une valeur plus élevée.

Signalons qu'il peut être commode, dans certains cas, de prendre comme humidité relative de référence 0,98 plutôt que 0,84 . Nous avons également consigné, dans le tableau (II , 2) les valeurs du rapport $D(h) / D(0,98)$ pour des valeurs de h variant de 1 en 1% .

TABLEAU II - 1

h%	Moles dans 100 g. d'eau	Grammes sel anhydre dans 1 000 g. d'eau	Grammes sel anhydre dans 1 000 g. de solution	Densités	Grammes sel anhydre dans 1 000 cc. de solution	Nc
99	0,36	15, 26	15, 03	1, 007	15, 135	0,
98	0, 68	28, 83	28, 02	1, 013	28, 38	0,
97	0, 95	40, 28	38, 72	1, 019	39, 45	
96	1, 19	50, 46	48, 03	1, 024	49, 18	1,
95	1, 40	59, 36	56, 04	1, 029	57, 66	1,
94	1, 61	68, 26	63, 90	1, 033	66, 00	
93	1, 80	76, 32	70, 91	1, 038	73, 60	
92	2, 00	84, 80	78, 17	1, 042	81, 45	
91	2, 19	92, 86	84, 88	1, 046	88, 78	2,
90	2, 38	100, 90	91, 66	1, 050	96, 24	2,
89	2, 59	109, 80	98, 95	1, 054	104, 29	2,
88	2, 79	118, 30	105, 80	1, 058	111, 94	
87	2, 99	126, 80	112, 50	1, 062	119, 47	2,
86	3, 18	134, 80	118, 80	1, 065	126, 52	
85	3, 35	142	124, 40	1, 069	132, 98	3,
84	3, 52	149, 30	129, 90	1, 072	139, 25	3,
83	3, 68	156	135, 10	1, 075	145, 23	3,
82	3, 85	163, 20	140, 30	1, 078	151, 24	3,
81	4, 03	170, 90	145, 90	1, 081	157, 71	3,
80	4, 20	178, 10	151, 20	1, 084	163, 90	3,
79	4, 37	185, 30	156, 30	1, 087	169, 90	4,
78	4, 52	191, 60	160, 80	1, 090	175, 27	4,
77	4, 63	196, 30	164, 10	1, 092	179, 20	4,
76	4, 75	201, 40	167, 60	1, 094	183, 35	4,
75	4, 87	206, 50	171, 10	1, 096	187, 52	4,
74	5, 01	212, 40	175, 20	1, 098	192, 30	4,
73	5, 14	218	179	1, 101	197, 10	4,
72	5, 27	223, 40	182, 60	1, 103	201, 40	4,
71	5, 41	229, 40	186, 60	1, 105	206, 20	4,
70	5, 55	235, 30	190, 50	1, 108	211, 10	4,
69	5, 70	241, 70	194, 60	1, 110	216, 00	5,
68	5, 85	248	198, 80	1, 112	221, 10	5,
67	6	254, 40	202, 80	1, 115	226, 10	5,
66	6, 15	260, 80	206, 80	1, 117	231, 00	5,
65	6, 31	267, 50	211, 10	1, 120	236, 40	5,
64	6, 46	273, 90	215	1, 123	241, 40	5,
63	6, 61	280, 30	218, 90	1, 125	246, 30	5,
62	6, 76	286, 60	222, 80	1, 127	251, 10	5,
61	6, 90	292, 60	226, 30	1, 129	255, 40	6,
60	7, 03	298. 10	229, 60	1, 132	259, 40	6,
59	7, 16	303, 60	232, 90	1, 134	264, 10	6,
58	7, 29	309, 10	236, 10	1, 136	268, 20	6,
57	7, 41	314, 20	239, 10	1, 138	272, 10	6,
56	7, 53	319, 30	242	1, 139	275, 60	6,
55	7, 67	325, 20	245, 40	1, 142	280, 20	6.
54	7, 81	331, 20	248, 80	1, 144	284, 60	6,
53	7, 97	337, 90	252, 60	1, 146	289, 50	6,
52	8, 14	345, 10	256, 60	1, 148	294, 60	6,
51	8, 31	352, 30	260, 50	1, 151	299, 80	7,
50	8, 48	359, 60	264, 50	1, 154	305, 20	7,
49	8, 64	366, 30	268, 10	1, 157	310, 20	7,
48	8, 81	373, 50	272	1, 159	315, 20	7,
47	8, 97	380, 30	275, 50	1, 161	319, 80	7,
46	9, 14	387, 50	279, 30	1, 164	325, 10	7.
45	9, 31	394, 70	282, 80	1, 166	329, 70	7,
44	9, 46	401, 10	286, 30	1, 168	334, 40	7,
43	9, 62	407, 90	289, 70	1, 171	339, 20	7,
42	9, 78	414, 70	293, 10	1, 173	343, 80	8,
41	9, 95	421, 90	296, 70	1, 176	348, 90	8,
40	10, 11	428, 70	300	1, 178	353, 40	8,
39	10, 27	435, 50	303, 30	1, 181	357, 90	8
38	10, 44	442, 70	306, 80	1, 183	362, 60	8,
37	10, 60	449, 40	310, 10	1, 185	367, 40	8,
36	10, 76	456, 20	313, 30	1, 187	371, 90	8,
35	10, 94	463, 90	316, 80	1, 189	376, 70	8,
34	11, 12	471, 50	320, 50	1, 192	382	9,
33	11, 32	479, 50	324, 20	1, 194	387, 10	9,
32	11, 50	487, 60	327, 90	1, 197	392, 50	9,
31	11, 70	496, 10	331, 60	1, 200	397, 90	9,
30	11, 91	505	335, 50	1, 202	403, 30	9,
29	12, 14	514, 70	339, 80	1, 206	409, 80	9,
28	12, 39	525, 30	344, 50	1, 209	416, 50	9,
27	12, 65	536, 40	349, 20	1, 212	423, 20	9,
26	12, 92	547, 80	353, 90	1, 216	430, 30	10,
25	13, 20	559, 70	358, 80	1, 219	437, 40	10,
24	13, 49	572	363, 90	1, 224	445, 80	10,
23	13, 79	584, 70	369	1, 227	452, 80	10,
22	14, 10	597, 80	374, 20	1, 230	460, 30	10,
21	14, 41	611	379, 30	1, 234	468, 00	11,
20	14, 75	625, 40	384, 80	1, 238	476, 40	11,
19	15, 10	640, 20	390, 30	1, 242	484, 70	11,
18	15, 50	657, 20	396, 60	1, 247	494, 60	11, 662
17	15, 95	676, 30	403, 40	1, 252	505	11, 907
16	16, 45	697, 50	410, 90	1, 258	516, 90	12, 188
15	16, 95	718, 50	418, 20	1, 264	528, 60	12, 464
14	17, 50	742	425, 90	1, 270	540, 90	12, 750
13	18, 12	768, 20	434, 50	1, 278	555, 20	13, 090
12	18, 86	799, 70	444, 30	1, 284	570, 50	13, 450

TABLEAU II - 2

h %	D(h)/D(84)	D(h)/D(98)	h %	D(h)/D(84)	D(h)/D(98)
99	2,09	1,233	54	0,788	0,464
98	1,699	1	53	0,784	0,461
97	1,522	0,896	52	0,779	0,458
96	1,413	0,832	51	0,774	0,455
95	1,341	0,789	50	0,770	0,453
94	1,282	0,754	49	0,766	0,450
93	1,237	0,728	48	0,762	0,448
92	1,196	0,704	47	0,758	0,446
91	1,162	0,684	46	0,754	0,444
90	1,131	0,666	45	0,750	0,441
89	1,101	0,648	44	0,747	0,439
88	1,075	0,633	43	0,743	0,437
87	1,052	0,619	42	0,740	0,435
86	1,032	0,607	41	0,736	0,433
85	1,016	0,598	40	0,733	0,431
84	1	0,588	39	0,730	0,429
83	0,986	0,580	38	0,727	0,427
82	0,973	0,572	37	0,723	0,425
81	0,959	0,564	36	0,721	0,424
80	0,947	0,558	35	0,718	0,422
79	0,936	0,551	34	0,714	0,420
78	0,926	0,545	33	0,711	0,418
77	0,919	0,541	32	0,708	0,416
76	0,912	0,537	31	0,705	0,414
75	0,906	0,533	30	0,702	0,413
74	0,898	0,528	29	0,698	0,410
73	0,891	0,524	28	0,694	0,408
72	0,884	0,520	27	0,690	0,406
71	0,877	0,516	26	0,686	0,404
70	0,870	0,512	25	0,683	0,402
69	0,864	0,508	24	0,679	0,399
68	0,857	0,504	23	0,675	0,397
67	0,851	0,500	22	0,671	0,395
66	0,845	0,497	21	0,667	0,392
65	0,838	0,493	20	0,664	0,390
64	0,832	0,489	19	0,660	0,388
63	0,827	0,487	18	0,655	0,385
62	0,821	0,483	17	0,651	0,383
61	0,817	0,480	16	0,646	0,380
60	0,813	0,478	15	0,641	0,377
59	0,808	0,475	14	0,636	0,374
58	0,803	0,473	13	0,631	0,371
57	0,800	0,471	12	0,625	0,368
56	0,796	0,469	11	0,618	0,364
55	0,792	0,466			

Il importe de noter que les valeurs de K ne dépendent pas de la masse m du noyau salin de chlorure de lithium servant de support à la goutte lorsque m a une valeur suffisamment élevée. En effet, lorsqu'à l'humidité relative de référence (0, 84 par exemple) le diamètre de la goutte est assez grand (supérieur à une dizaine de microns) , on peut négliger l'influence de la courbure de la goutte sur sa pression de vapeur. Ce n'est plus le cas pour des gouttes dont les dimensions sont inférieures à quelques dixièmes de micron (noyaux de condensation atmosphériques).

Pour diminuer l'erreur relative dans la mesure du diamètre de la goutte étalon, on est conduit à utiliser des gouttes relativement grosses (diamètre de 100 à 200 microns par exemple à h = 0, 84). L'influence de la courbure est alors complètement négligeable.

Le diamètre des gouttes est mesuré à l'aide d'un microscope équipé d'un oculaire à vis micrométrique. L'erreur relative commise dans la mesure d'une goutte de 200 microns de diamètre est de l'ordre de 1/400. L'erreur relative correspondante dans la mesure de h est de l'ordre de 1/1 000 pour $h \sim 0,95$, de 3/1. 000 pour $h \sim 0,85$ et de 8/1. 000 pour $h \sim 0,75$.

Bien entendu, la mesure du diamètre de la goutte ne doit être effectuée que lorsque celle-ci est en équilibre de pression de vapeur avec l'air qui l'entoure. Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre dépend de nombreux facteurs (P. CARRIER, 1965), à savoir : l'humidité relative initiale de la goutte ; l'humidité relative h de la solution conditionnante ; le dispositif de conditionnement ; la température ... Nous donnons, à titre d'exemple, les courbes qui représentent les variations du diamètre d'une goutte de Li Cl en fonction du temps, pour différentes valeurs de l'humidité relative h de la solution conditionnante, l'humidité relative initiale de la goutte étant 0, 84 (Figure II , 8).

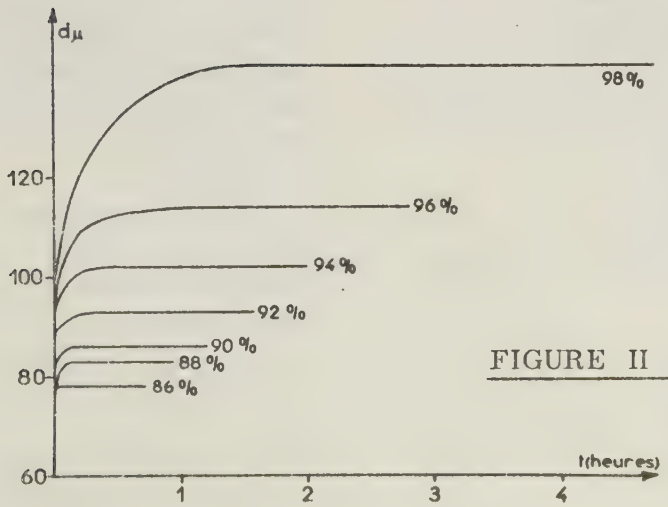


FIGURE II , 8

On voit que la durée de mise en équilibre est d'autant plus courte que h a une valeur plus faible. Pratiquement, la durée de mise en équilibre s'étale de quelques minutes à plusieurs heures (aux humidités relatives élevées de l'ordre de 0, 98).

b) Méthode du cristal.

Principe : Le noyau salin dont on veut déterminer l'humidité relative critique est porté à des humidités relatives croissantes. On détermine l'humidité relative à laquelle il donne naissance à une goutte.

Cuves de verre.

On conditionne des cuves, identiques aux précédentes, à l'aide de solutions de chlorure de lithium imposant des humidités relatives variant de 1 en 1 % .

Une goutte de la solution dont on veut déterminer l'humidité relative critique est fixée à un fil d'araignée, puis desséchée dans une atmosphère conditionnée par de la potasse caustique. Le cristal de sel est porté à des humidités relatives croissantes. Son humidité relative critique est comprise entre l'humidité correspondant à la formation de gouttes et l'humidité inférieure de 0, 01. L'erreur absolue commise dans la détermination de h_c est donc de $\pm$ 0, 005 .

Cuves multiples.

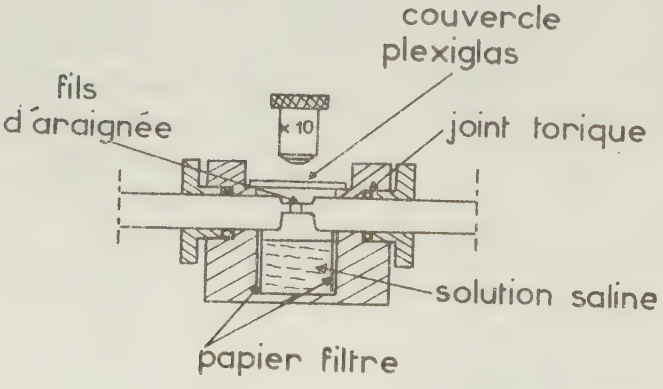


FIGURE II , 9

Ces cuves permettent le passage direct des cristaux d'une humidité relative à une autre sans les mettre en contact avec l'air extérieur (Figure II , 9).

Les cristaux sont fixés à un réseau de fils très fins tendus au-dessus d'un trou percé dans une tige de laiton. La tige peut coulisser dans un bloc de plexiglas percé d'un trou de 20 mm de diamètre et de 25 mm de profondeur, servant de cuve de conditionnement. Plusieurs de ces cuves peuvent être enfilées ensemble sur une même tige.

2°) ETUDE DE LA SURSATURATION .

Les gouttes de solution sont portées à des humidités relatives décroissantes jusqu'à ce que leur cristallisation se produise.

On peut opérer de deux façons différentes :

a) Porter la solution à des humidités décroissantes de 1 en 1 % .

b) Partir d'une humidité relative $h_o > h_c$ et porter la goutte de l'humidité relative h_o à l'humidité relative $h < h_c$ et recommencer l'opération en abaissant progressivement h jusqu'à ce que la rupture de la sursaturation se produise.

La seconde méthode est plus longue et plus délicate à mettre en oeuvre.

Nous avons utilisé la première méthode que rend aisé l'emploi des cuves multiples.

Notons que les dimensions des gouttes interviennent dans les degrés de métastabilité observés, les gouttes les plus petites pouvant être maintenues en sursaturation jusqu'à des humidités relatives assez basses. Par ailleurs, il faut éviter d'avoir sur le même fil des gouttes différentes, car l'expérience montre qu'il peut y avoir propagation des cristallisations le long des fils. En fait, ces expériences sont très difficiles à réaliser et nous avons seulement abordé l'étude de la sursaturation par cette méthode. Une expérimentation systématique est actuellement en cours au Laboratoire.

- CHAPITRE III -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE .

Les résultats sont présentés dans l'ordre suivant :

$NaCl - H_2O$	(Tableaux et Figures III , 1)
$NaNO_3 - H_2O$	(III , 2)
$Na_2SO_3 - H_2O$	(III , 3)
$Na_2SO_4 - H_2O$	(III , 4)
$BaCl_2 - H_2O$	(III , 5)
$Ba(NO_3)_2 - H_2O$	(III , 6)
$KNO_3 - H_2O$	(III , 7)
$(NH_4)_2SO_4 - H_2O$	(III , 8)
$Pb(NO_3)_2 - H_2O$	(III , 9)
$Sr(NO_3)_2 - H_2O$	(III ,10)

Les tableaux A correspondent à des volumes de solution de 2 cm^3 environ, les tableaux B à des volumes de l'ordre de quelques microns-cubes.

Dans chaque tableau, un trait horizontal sépare l'étude de la surfusion et de la sursaturation (partie supérieure des tableaux) , de la détermination des points α_c , β_c , α et β .

2. EXPERIENCES EN PHASE VAPEUR.

Le tableau III , 11 est relatif à la détermination de l'humidité relative critique des sels à 20°C par les deux méthodes d'expérimentation que nous avons décrites, à savoir :

- mesure de l'activité h_c de l'eau dans la solution saline saturée (méthode de la goutte).

- détermination de l'humidité relative critique h_c à laquelle un cristal de sel passe en solution (méthode du cristal).

Les tableaux III , 12 , 13 , 14 et 15 correspondent à la détermination de l'humidité relative critique des sels $Na_2 SO_4$, $Ba Cl_2$, $Ba (NO_3)_2$ et $K NO_3$ à différentes températures (méthode de la goutte).

Nous avons donné, à titre indicatif, le diamètre de la goutte étalon de chlorure de lithium à l'humidité relative de référence ($h = 0,84$) et pour la goutte placée dans une enceinte conditionnée à l'aide de la solution saturée dont on veut déterminer l'activité.

Le tableau III , 16 récapitule les résultats concernant l'étude de la sursaturation à 20°C .

TABLEAUX III - 1

BINAIRE Na Cl - H_2O

- A -

%	Nombre de cycles	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Intervalle de température groupant 80 % des congélations		
0	9	700	- 13,5	- 8,5		- 15,5
5	9	700	- 17,5	- 14		- 18,5
10	9	700	- 20,5	- 17		- 22
12,2	9	700	- 22,5	- 19,5		- 24
18	9	700	- 30,5	- 27,5		- 32
20	9	700	- 33,5	- 30		- 35
21,3	9	700	- 35	- 32,5		- 36,5
22	9	700	- 37,5	- 34,5		- 39
22,9	9	700	- 39,5	- 36,5		- 41,5
23,6	9	700	- 41	- 37		- 42,5
24	9	700	- 41	- 37		- 43
25,4	9	700	- 41,5	- 39		- 43,5
26	9	700	- 43,5	- 41		- 46,5
26,7	9	700	- 45,5	- 43		- 48
β_c	2	72	- 34	- 30,5		- 36
α_c	1	240		- 39,5	(-40,5)	- 41,5

TABLEAUX III - 1

BINAIRE Na Cl - H_2O

- B -

%	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Étalement des congélations		
0	6	- 38	- 37		- 41
5	6	- 40	- 38		- 43
8	6	- 45	- 42		- 46
10	6	- 47	- 45		- 50
13	6	- 51	- 48		- 53
15	6	- 54	- 52		- 55
18	6	- 58	- 56		- 60
20	6	- 63	- 61		- 66
21	6	- 66	- 62		- 69
22	6	- 70	- 64		- 76
23	6	- 74	- 68		- 76
24	6	- 76	- 72		- 80
25,5	6	- 80	- 72		- 87
26,7	6	- 88	- 80		- 95
28,9	1	- 79	- 77		- 83
30,5	1	- 79	- 77		- 80
32,7	1	- 81	- 80		- 83
34	1	Pas de Signal			
37,7	1	Pas de Signal			
40,3	1	Pas de Signal			
41,5	1	Pas de Signal			
43,1	1	Pas de Signal			
43,9	1	- 65	- 60		- 68
47,4	1	- 47	- 44		- 50
48,4	1	- 43	- 38		- 46
α	10		- 60	(-63)	- 68
β	10	- 60	- 58		- 62

TABLEAUX III - 2

BINAIRE $NaNO_3 - H_2O$

- A -

%	Nombre de cycles	Nombre d'expériences	Numéro du cycle	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Intervalle de température groupant 80 % des congélations		Numéro du cycle	Nombre d'expériences	Température plus probable de cristallisation	Intervalle de température groupant 80 % des cristallisations	
5	3	111	1, 2, 3	111	-15, 5	-14	-17					
10	5	600	1, 2, 3	600	-18	-15	-20					
15	3	118	1, 2, 3	118	-20	-17	-22					
20	5	600	1, 2, 3, 4, 5	600	-21, 5	-19	-23					
25	3	118	1, 2, 3	118	-24	-22	-26					
30	5	820	1, 2, 3, 4, 5	820	-26, 5	-23	-30					
35	3	108	1, 2, 3	108	-29, 5	-27	-31					
40	3	109	1, 2, 3	109	-34	-31	-36					
41	3	110	1, 2, 3	95	-35	-33	-37	1	15	-30	-29	-31
42	4	191	3, 4	156	-37, 5	-34	-39	1, 2	35	-23	-21	-25
43	3	105						1, 2, 3	105	-21	-19	-22
44	3	111						1, 2, 3	111	-16	-15	-17
44, 5	3	120						1, 2, 3	120		- 9	-15
45	3	120						1, 2, 3	120		- 8	-12
46, 7	1	40	1[1]	40		-43	-49					
47	3	118						1, 2, 3	118		- 5	0
48	3	105						1, 2, 3	105		+13	+ 8
50	3	105						1, 2, 3	105		+20	+13
α_c	2	46								-24, 5		
β_c	8	240			-30	-28	-33					

(1) Solution réexpérimentée un an après une première étude où l'on avait obtenu un comportement normal.

TABLEAUX III - 2

BINAIRE $Na NO_3 - H_2O$

- B -

%	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Etalement des congélations		Comportement des solutions au réchauffement
5	2	-42, 5	-38, 5	-44, 5	
10	2	-44, 5	-43	-45, 5	
15	2	-48	-46	-52	
20	2	-51, 5	-49	-54	
25	2	-54, 5	-52	-56, 5	
30	2	-59	-55, 5	-63, 5	
35	2	-63	-61	-67	
38	2	-68	-64, 5	-70, 5	
40	2	-70	-66	-74	
42	2	-73	-69	-75, 5	
43	2	-76	-71, 5	-80	
44	2	-78	-73	-83	
45	2	-84	-79, 5	-88	
47, 5	1				congélation -96, 5
52, 6	1				congélation -96, 5
54	1				congélation -96, 5
57, 5	1				faible signal -93
62, 2	1				faible signal -86, 5
68, 6	1				faible signal -77, 5
73, 1	1				faible signal -71
α	2				(-68)
β	4	-54, 5	-53	-56, 5	

TABLEAUX III – 3

BINAIRE $Na_2SO_3 - H_2O$

- A -

			$Na_2SO_3 - x H_2O$				$Na_2SO_3 - 7 H_2O$				CONGELATION				Na_2SO_3		
%	Nombre de cycles	Nombre d'expériences	Numéro du cycle	Nombre d'expériences	Température plus probable de cristallisation	Intervalle de température groupant 80 % des cristallisations	Numéro du cycle	Nombre d'expériences	Température plus probable de cristallisation	Intervalle de température groupant 80 % des cristallisations	Numéro du cycle	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Intervalle de température groupant 80 % des congélations	Numéro du cycle	Nombre d'expériences	Intervalle de température groupant 80 % des cristallisations
2,3	3	102									1, 2, 3	102	-13,5	-12,5 -15			
4,5	3	108									1, 2, 3	108	-14	-12,5 -15,5			
4,8	3	102									1, 2, 3	102	-14,5	-13 -16			
6,4	3	102									1, 2, 3	102	-14,5	-13 -16			
9,1	3	96									1, 2, 3	96	-15	-14 -17			
11,5	3	101									1, 2, 3	101	-16	-15 -17			
14,2	3	108									1, 2, 3	108	-17	-16 -18,5			
16,7	3	100									1, 2, 3	100	-17,5	-16 -19			
18,7	3	109									1, 2, 3	109	-19	-17 -20			
20,6	3	99					1	8	-18	-17 -19	1, 2, 3	91	-19,5	-17 -21			
22,2	3	76					1, 2, 3	76	-15	-13,5 -16,5							
23,7	3	87	1	5		+3 +2											
"	"	"					1, 2, 3	82	-10,5	- 9 -12							
25	3	118	1, 2	43	+5	+6 +4											
"	"	"					1, 2, 3	75	- 6	- 5 - 8							
25,9	3	199	1, 2	25		+ 7 + 6											
"	"	"					1, 2, 3	174	- 4	- 2 - 5							
26,5	3	100					1, 2, 3	100	- 2,5	- 1 - 4							
27,3	3	98					1, 2, 3	98	- 0,5	+ 1 - 2							
21,9	2	52													1, 2	52	+125 +130
23,1	2	60													1, 2	60	+112 +116
24,2	2	48													1, 2	48	+ 99 +101
25,4	2	35													1, 2	35	+ 85 +87
26,5	2	33													1, 2	33	+ 76 + 80
α_c	1	50					1	50	-11	-10 -11,5							
β_{c_1}	3	155									1, 2, 3	155	-14,5	-12,5 -16			

TABLEAUX III - 3

BINAIRE $Na_2SO_3 - H_2O$

- B -

%	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Etalement des congélations	
2,3	2	- 41	- 38	- 43,5
4,8	1	- 42	- 38	- 44,5
6,4	2	- 43	- 39,5	- 46
8,3	2	- 44	- 40	- 47,5
11,5	3	- 46,5	- 43	- 49
14,2	2	- 48,5	- 44,5	- 50
16,7	3	- 50	- 46	- 52,5
17,7	6	- 50,5	- 46,5	- 53,5
18,7	1	- 51	- 47,5	- 54
20,6	4	- 53	- 49,5	- 55
22,2	4	- 54,5	- 50,5	- 57
23,1	2	- 56	- 51	- 58
23,4	1	- 56,5	- 52	- 58,5
23,7	2	- 57	- 53	- 59,5
25	6	- 58	- 54	- 60 (1)
26,1	1	- 60	- 56	- 64
27	1	- 45,5	- 43	- 50,5
β_1	20	- 40	- 38	- 42

(1) Des signaux dans le sens des congélations précèdent le pic de congélation indiqué

TABLEAUX III - 4

BINAIRE $Na_2SO_4 - H_2O$

- A -

			$Na_2SO_4 - 7H_2O$			$Na_2SO_4 - 10H_2O$			CONGELATION				Na_2SO_4
%	Nombre de cycles	Nombre d'expériences	Numéro du cycle	Nombre d'expériences	Intervalle de température groupant 80 % des cristallisations	Numéro du cycle	Nombre d'expériences	Intervalle de température groupant 80 % des cristallisations	Numéro du cycle	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Intervalle de température groupant 80 % des congélations	Intervalle de température groupant 80 % des cristallisations
2	3	96							1, 2, 3	96	-13, 5	-12 -15	α_c
3 8	3	85							1, 2, 3	85	-14	-12, 5 -16	
5 7	3	93							1, 2, 3	93	-14, 5	-13 -16, 5	
6, 5	3	120							1, 2, 3	120	-15	-13, 5 -16, 5	
8, 2	3	99							1, 2, 3	99	-15, 5	-13, 5 -17	
10, 1	3	100				1	19	-10 -14			β_{c_1}		
"	"	"							1, 2, 3	81	-16	-14 -18	α_c
11, 5	3	96							1, 2, 3	96	-16, 5	-14 -18	
12, 6	4	105				1, 2, 3, 4	35	-10 -15			β_{c_1}		
"	"	"							1, 2, 3, 4	70	-17	-15 -19	
13, 8	3	80				1, 2	10	- 9 -13			β_{c_1}		
"	"	"							1, 2, 3	70	-17	-15 -19	
14, 7	3	82				1	17	- 8 -12			β_{c_1}		
"	"	"							1, 2, 3	65	-17, 5	-15 -19	
16, 5	3	96				1, 2, 3	32	- 8 -14			β_{c_1}		
"	"	"							1, 2, 3	64		-16 -19	α_c
16, 7	2	66				1	20	-10 -15			β_{c_1}		
"	"	"							1	8		-17 -19	
"	"	"	1, 2	38	-16 -18								
18, 0	2	64				1, 2	36	- 8 -13			β_{c_1}		
"	"	"	1, 2	28	-15 -16								
19, 5	2	61				1, 2	16	- 7 -12					
"	"	"	1, 2	45	-12 -15								
22	2	62				1, 2	40	- 7 -10					
	"	"	1, 2	22	- 9 -11								
23, 1	3	192	1, 2, 3	192	- 7 - 9	1, 2, 3	90	-12 -16			β_{c_1}		α_c
									1, 2, 3	102		-12 -16	α_c
						1, 2, 3	40	-11 -16			β_{c_1}		
25, 9	3	90	1, 2, 3	90	- 1 - 3				1, 2, 3	50		-12 -14	
						1, 2	30	-11 -16					
26, 5	2	72	1, 2	72	0 - 3				1, 2	42		-12 -16	
						1, 2, 3	31	-11 -16			β_{c_1}		α_c
29, 1	3	101	1, 2, 3	101	+ 4 + 1				1, 2, 3	70		-12 -16	α_c
						1, 2, 3	20	-11 -16					
31	3	100	1, 2, 3	100	+ 8 + 6				1, 2, 3	80		-12 -16	
						1, 2, 3	80	-10 -15					
32	3	90	1, 2, 3	90	+10 + 8				1, 2, 3	10		-14 -16	
						1, 2, 3	62	-10, 5 -14			β_{c_1}		
32, 4	3	95	1, 2, 3	95	+11 + 8, 5				1, 2, 3	33		-12 -15	α_c
31	2	62											+83 +90
32	2	60											+76 +82
32, 6	2	70											+68 +74
33, 1	2	65											+60 +67
α_c													-14 (-16) -18
β_{c_1}													-12 (-13, 5) -16

TABLEAUX III - 4

BINAIRE $Na_2SO_4 - H_2O$

- B -

%	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Etalement des congélations		Comportement des solutions au réchauffement
2	2	-41, 5	-37, 5	-45	
2, 9	1	-42	-38	-45, 5	
6, 5	2	-43	-39, 5	-46	
7, 4	1	-44	-40, 5	-47	
8, 2	2	-44	-40, 5	-47, 5	2 eutectiques -3, 5 -1
10, 1	1	-44, 5	-41	-47, 5	" "
11, 5	1	-45	-41	-48	" "
12, 6	1	-45, 5	-42	-48, 5	" "
14, 7	1	-46	-42	-49	" "
16, 5	1	-46, 5	-42	-49	" "
18	1	-47	-42	-50	" "
19, 5	1	-47, 5	-42, 5	-50	" "
20, 6	1	-48	-43	-50	" "
22	1	-48, 5	-43, 5	-50, 5	" "
23, 1	2	-48, 5	-44	-50	1 eutectique -3, 5
24	1	-49	-44, 5	-50, 5	
25	1	-49, 5	-45	-51, 5	
26, 5	1	-50	-46	-52	
27, 9	1	-51	-46	-53, 5	1 eutectique -3, 5
28, 1	1	-51	-46	-53, 5	1 eutectique -3, 5
28, 3	1	-50, 5	-46	-53, 5	1 eutectique -3, 5
28, 6	1	-50	-45	-53	1 eutectique -3, 5
31, 2	1	-48	-43	-50, 5	1 eutectique -3, 5
35, 8	1	-43, 5	-39	-46	1 eutectique -3, 5
38, 8	1	-42	-37, 5	-44, 5	1 eutectique -3, 5
40	1	-41, 5	-37	-43, 5	1 eutectique -3, 5
41, 6	1	-40	-35	-43	1 eutectique -3, 5
β_1	10	-39, 5	-36, 5	-42	

TABLEAUX III - 5

BINAIRE $Ba\,Cl_2 - H_2O$

- A -

%	Nombre de cycles	Nombre d'expériences	Température plus probable de cristallisation	Intervalle de température groupant 80 % des cristallisations	Température plus probable de congélation	Intervalle de température groupant 80 % des congélations
5	3	103			-13, 5	-13 -15
9, 3	3	104			-14, 5	-14 -16
12, 5	1	100			-15, 5	-14, 5 -18
15	3	100			-17, 5	-16 -19
20	3	120			-19, 5	-19 -22
25	4	400			-25	-22 -28
26, 2	4	400			-27	-24 -29
27, 5	2	70	1° cycle -8	-6 - 9		
			2° cycle -9	-8 -10		
29	3	130	1° cycle +4	+3 + 5		
			2° cycle 3° cycle	-6 - 8		
α_c	2	40	-14	-13 -15		
β_{c_2}	2	130			-20	-19 -22

TABLEAUX III - 5

BINAIRE $BaCl_2 - H_2O$

- B -

%	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Etalement des congélations	
4,8	3	- 39,5	- 35,5	- 42,5
5	3	- 40	- 36	- 42,5
8	2	- 42,5	- 39,5	- 44,5
12,5	3	- 43,5	- 40	- 46
13	2	- 45	- 42	- 47
15	2	- 46	- 43	- 48,5
20	3	- 50,5	- 47	- 52,5
25	3	- 55	- 52,5	- 57,5
27,6	4	- 58,5	- 54,5	- 61
28,9	1	- 62	- 59,5	- 64,5
29,3	1	- 63,5	- 60	- 66,5
33	1	- 71	- 66	- 75
36,2	1	- 75	- 71	- 77,5
39,3	1	- 82	- 79	- 83
44,4	1	- 89	- 86,5	- 91,5
45	1	β_2		
α	3		- 31,5 (-33)	- 35
β_2	5	- 46	- 43	- 49
β_1	1	- 58	- 55	- 59

TABLEAUX III - 6

BINAIRE $Ba(NO_3)_2 - H_2O$

- A -

%	Nombre de cycles	Nombre d'expériences	Température plus probable de cristallisation	Intervalle de température groupant 80 % des cristallisations		Température plus probable de congélation	Intervalle de température groupant 80 % des congélations	
1	3	109				-14	-11	-15, 5
2	3	99				-14	-11	-15
3	3	110				-14, 5	-12	-15
5	3	111				-15, 5	-14	-17
6	3	95		-8	-14			
7	3	105	-4, 5	-4	- 8			
8	4	115		+1	- 4		-16	-18 (4° cycle)
9	3	108		+6	0			
11	3	85		+13	+ 8			
13	3	86	+21, 5	+23	+20			
α_c	2	50	-1					
β_c	5	120				-14, 5	-13	-16

TABLEAUX III - 6

BINAIRE $Ba(NO_3)_2 - H_2O$

- B -

%	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Etalement des congélations	
1	2	- 41,5	- 38	- 43
2	2	- 42	- 37,5	- 44
2,5	2	- 42	- 38,5	- 44
(1) 3	1	- 37	- 36	- 38
4	1	- 34,5	- 34	- 36
5	1	- 32,5	- 32	- 34
6,3	1	- 30,5	- 30	- 32,5
7	3	- 29,5	- 28	- 31,5
8	1	- 28	- 27	- 29,5
9	1	- 25,5	- 24,5	- 27,5
9,4	1	- 25,5	- 24	- 27,5
9,5	1	- 25	- 23,5	- 27
10	1	- 23,5	- 22,5	- 24
10,4	1	- 22,5	- 21,5	- 23,5
10,8	1	- 22,5	- 21,5	- 24
11	1	- 22,5	- 20,5	- 24
11,4	1	- 22	- 21	- 23
11,5	2	- 21	- 20	- 23,5
13,3	1	- 20	- 19	- 21
14,3	1	- 19	- 17,5	- 20
15	2	- 19	- 17,5	- 20
15,2	1	- 18,5	- 17	- 20
16,8	1	- 17,5	- 15	- 19
17,7	1	- 16	- 14	- 17,5
20,3	1	- 13,5	- 12,5	- 15
20,5	1	- 14	- 13	- 15,5
21,5	1	- 13	- 11	- 15
23,5	1	- 11,5	- 9	- 13,5
24,7	1	- 10,5	- 9	- 11
25,9	1	- 9,5	- 8	- 12
27,9	1	- 7,5	- 6	- 9,5
40,4	1	+ 2	+ 4,5	- 0,5
44,8	1	+ 10	+ 11,5	+ 7
52,8	1	+ 14,5	+ 17	+ 12
α	3		(- 3,5)	
β	40	- 41,5	- 38,5	- 42,5

(1) A partir de 3 % le signal obtenu est toujours suivi d'un autre signal à - 41,5 °C qui correspond au point β .

TABLEAUX III - 7

BINAIRE $K NO_3 - H_2O$

- A -

%	Nombre de cycles	Nombre d'expériences	Température plus probable de cristallisation	Intervalle de température groupant 80 % des cristallisations		Température plus probable de congélation	Intervalle de température groupant 80 % des congélations	
5	10	1.200				-15, 5	-13	-18
8	10	1.120				-15, 5	-14	-17
12	10	1.100	-13, 5	-12	-15			
17, 2	10	1.200	- 2, 5	- 1	- 3			
21, 2	10	1.000	+ 4, 5	+ 6	+ 3			
24, 2	3	90	+ 9	+10	+ 8			
31	5	116	+17, 5	+19	+16			
39	3	60	+28	+29	+27			
46	2	40	+38	+40	+36			
β_c		500				-16, 5	-14	-19
α_c		50		- 3, 8	- 4			

TABLEAUX III - 7

BINAIRE $KNO_3 - H_2O$

- B -

%	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Etalement des congélations	
1	4	- 39,5	- 36	- 41,5
2	2	- 40	- 36,5	- 42
3	5	- 40,5	- 37	- 42
4	4	- 41	- 38	- 42
5	7	- 41,5	- 38,5	- 42,5
6	2	- 42	- 40	- 43,5
7	2	- 39	- 37	- 39,5
8	6	- 42,5	- 39,5	- 44
9	1	Pour toutes ces concentrations, on obtient trois signaux dans dans le sens des congélations.		
11	2			
12	6	La moyenne des températures nous donne pour les différents sommets :		
15	1			
17,7	4	- 35		
21,5	4	- 39		
23	2	- 42,5		
25,4	1	Toutefois, le troisième est très important par rapport au second lui-même plus important que le premier.		
26,5	1			
31,5	4			
42,3	1			
46	4			
46,9	1			
60,5	1			
66,6	1			
73	1			
β	10	- 42,5	- 39,5	- 44
α	5			(- 4)

TABLEAUX III - 8

BINAIRE $(NH_4)_2 SO_4 - H_2O$

- A -

%	Nombre de cycles	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Intervalle de température groupant 80 % des congélations	
5	3	111	- 15	- 12,5	- 16,5
10	3	111	- 16,5	- 14	- 18
15	3	120	- 18,5	- 15	- 21
20	3	120	- 21,5	- 18	- 24
25	3	120	- 24,5	- 21,5	- 26
30	2	74	- 27	- 24	- 29
36	2	72	- 32	- 30	- 34
41,5	3	111	- 38	- 35	- 40
43	3	139	- 39,5	- 37	- 44
44,5 (1)	3	108	- 41,5	- 38	- 43
45 (2)	3	100	-42	- 39	- 45
β_c	-	232	- 35	- 33	- 38
α_c	-	154		- 31 (-34)	- 37

(1) (2) : 10 % des solutions cristallisent à des températures très différentes qui s'échelonne entre + 10°C et - 20°C.

Les autres congèlent aux températures précédemment indiquées.

TABLEAUX III - 8

BINAIRE $(NH_4)_2 SO_4 - H_2O$

- B -

%	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Etalement des congélations	
5	2	- 43	- 40	- 46
10	2	- 45	- 43,5	- 47,5
15	2	- 47	- 43,5	- 49,5
20	2	- 50	- 46,5	- 53
25	2	- 53	- 50	- 56,5
30	2	- 57	- 54	- 61
33	2	- 60	- 56	- 63,5
35	2	- 62,5	- 60	- 67
37	2	- 65	- 61	- 70
39,5	2	- 70	- 67	- 74
40	2	- 71	- 68	- 74
42	2	- 75	- 72	- 79,5
43	1	- 78	- 75	- 81
44	1	- 80	- 75	- 84
45	1	- 82	- 79,5	- 86
45,5	1	- 82	- 77,5	- 86
46	1	- 83	- 80	- 86
48 (1)	1	- 86	- 81	- 91
56 (2)	1	- 100	- 97	- 103
β	5	- 64	- 60	- 68
α	3		- 63 (-67,5)	- 72

(1) (2) : Les signaux de congélation sont obtenus au réchauffement.

TABLEAUX III - 9

BINAIRE $Pb(NO_3)_2 - H_2O$

- A -

%	Nombre de cycles	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Intervalle de température groupant 80 % des congélations	
5	3	99	- 14	- 11,5	- 15
10	3	105	- 14	- 12	- 15
15	3	105	- 14	- 12	- 15
20	3	111	- 15	- 13	- 17
25	3	108	- 15,5	- 14	- 17
30	3	90	- 17	- 15	- 19
35	3	100	- 18,5	- 16	- 20
40	3	102	- 20	- 18	- 22 (1)
α_c		60		- 7 (- 9)	- 11
β_c		80	- 15	- 13	- 17

(1) Au premier cycle, la cristallisation précède la congélation.
Intervalle de cristallisation + 16°C + 12°C.

TABLEAUX III - 9

BINAIRE $Pb(NO_3)_2 - H_2O$

- B -

%	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Etalement des congélations	
5	2	- 42	- 39	- 44
10	2	- 43	- 40	- 45
15	2	- 44	- 41	- 46
20	2	- 44,5	- 41,5	- 47
25	2	- 45	- 42	- 47
30	2	- 46	- 43	- 48
34	1	- 46	- 43,5	- 48,5
37,2	1	- 46,5	- 44	- 49
38,4	1	- 47	- 44,5	- 49,5
44,3	1	- 47,5	- 45	- 50
54,3	1	- 48,5	- 46	- 50,5
62,4	1	- 49	- 47	- 50,5
67,2	1	- 49,5	- 47,5	- 51
82,1	1	- 50,5	- 48,5	- 51,5
88,5	1	- 51	- 49,5	- 52
α	4	- 16,5	- 16	- 17,5
β	4		- 41,5 (- 42,5)	- 43,5

TABLEAUX III - 10

BINAIRE $Sr(NO_3)_2 - H_2O$

- A -

%	Nombre de cycles	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Intervalle de température groupant 80 % des congélations	
5	3	91	- 14	- 13	- 16
10	3	90	- 16	- 14	- 18
15	3	99	- 16,5	- 15	- 19
20	3	88	- 18	- 16	- 19,5
25	3	93	- 20,5	- 18,5	- 21,5
30	3	90	- 22,5	- 20	- 23
35	3	94	- 24,5	- 23	- 27
40	3	92	- 28	- 26	- 30
41,7	4	80	- 29,5	- 26	- 31
45	3	87	- 31	- 29	- 33
48	3	90	- 34	- 31,5	- 35,5
α_c	3	40		- 34 (-35)	- 36
β_{c_1}	2	54	- 16,5	- 15	- 18
β_c	2	46	- 31	- 29	- 33

TABLEAUX III - 10

BINAIRE $Sr(NO_3)_2 - H_2O$

- B -

%	Nombre d'expériences	Température plus probable de congélation	Etalement des congélations	
5	2	- 41,5	- 37,5	- 43,5
10	2	- 43	- 40,5	- 46
15	2	- 44	- 41,5	- 46
20	2	- 46,5	- 43,5	- 48
25	2	- 48,5	- 45,5	- 51,5
30	2	- 51,5	- 49,5	- 54
35	2	- 55	- 51,5	- 56,5
40	2	- 60	- 56,5	- 62,5
45	2	- 65	- 62	- 68
47,9	1	- 67,5	- 64	- 70
51	1	- 71,5	- 68	- 73,5
52,2	1	- 73	- 70,5	- 76
61	1	- 74	- 70	- 77 (1)
α	3		- 34 (-35)	- 36
β_1	1	- 40	- 38	- 44
β	2	- 64	- 61	- 65,5

(1) Signal obtenu au réchauffement.

TABLEAU III - 11

RESULTATS RELATIFS A LA DETERMINATION DE L'HUMIDITE RELATIVE CRITIQUE A 20°C

SELS	VALEURS DE h_c à 20°C	
	h_c (solution saturée)	h_c (cristal)
Na Cl	0,754 ± 0,002	
$Na NO_3$	0,753 ± 0,003	0,755 ± 0,005
$Na_2 SO_3$	0,928 ± 0,003	0,925 ± 0,005
$Na_2 SO_4$	0,953 ± 0,002	0,86 ± 0,01
$Ba Cl_2$	0,907 ± 0,001	0,915 ± 0,005 0,865 ± 0,005 0,785 ± 0,005
$Ba (NO_3)_2$	0,991 ± 0,001	0,985 ± 0,005
$K NO_3$	0,944 ± 0,001	0,945 ± 0,005
$(NH_4)_2 SO_4$	0,796 ± 0,009	0,805 ± 0,005
$Pb (NO_3)_2$	0,950 ± 0,005	0,945 ± 0,005
$Sr (NO_3)_2$	0,872 ± 0,003	0,875 ± 0,005 0,835 ± 0,005 0,67 ± 0,01

L'analyse critique des résultats (Chapitre IV) permettra de préciser le degré d'hydratation correspondant à l'humidité relative critique déterminée.

Référence de l'expérience	T (°C)	D (0, 84) en microns	D (Saturation) en microns	h_c	h_c moyen
Forme cristalline : $Na_2 SO_4$ Anhydre					
1	20	77, 1	84, 6	0, 867	
2	20	102	112, 3	0, 869	0, 869 ± 0, 002
3	20	104, 3	115, 1	0, 872	
4	25	77, 1	86	0, 874	
5	25	102	113, 3	0, 873	0, 874 ± 0, 003
6	25	104, 3	116, 5	0, 877	
7	35	77, 1	88, 8	0, 888	
8	35	102	116, 5	0, 886	0, 887 ± 0, 002
9	35	104, 3	120, 3	0, 889	
10	45	77, 1	86, 5	0, 893	
11	45	102	114, 2	0, 892	0, 892 ± 0, 001
12	45	104, 3	116, 5	0, 892	
Forme cristalline : $Na_2 SO_4$, $7H_2O$					
1	0	80, 8	110, 9	0, 954	
2	0	106, 7	145, 7	0, 953	
3	0	109	148, 5	0, 953	0, 956 ± 0, 004
4	0	64, 8	91, 6	0, 961	
5	0	81, 8	115, 6	0, 961	
6	9, 5	64, 8	80, 4	0, 931	0, 932 ± 0, 001
7	9, 5	81, 8	102	0, 933	
8	20	64, 8	72, 8	0, 897	0, 896 ± 0, 001
9	20	81, 8	91, 6	0, 896	
Forme cristalline : $Na_2 SO_4$, $10H_2O$					
1	-5	64, 4	141	0, 991	
2	-5	82, 2	177, 6	0, 991	0, 991 ± 0, 001
3	-5	88, 8	197	0, 992	
4	0	64, 4	130, 2	0, 989	
5	0	82, 2	167, 3	0, 989	0, 989 ± 0, 001
6	0	88, 8	180	0, 989	
7	10	64, 4	109, 5	0, 980	
8	10	82, 2	140, 5	0, 982	0, 981 ± 0, 001
9	10	88, 8	151, 3	0, 981	
10	15	68, 6	102, 9	0, 968	
11	15	92, 6	139, 1	0, 968	0, 968 ± 0, 001
12	16, 5	64, 4	94	0, 965	
13	16, 5	82, 2	121, 2	0, 966	0, 965 ± 0, 001
14	16, 5	88, 8	130, 6	0, 965	
15	20	81, 3	111, 8	0, 955	
16	20	83, 6	113, 7	0, 952	0, 953 ± 0, 002
17	20	85, 5	117	0, 954	
18	30	81, 3	94, 5	0, 908	
19	30	83, 6	96, 8	0, 907	0, 907 ± 0, 001
20	30	85, 5	98, 7	0, 907	

TABLEAU III - 13

Forme cristalline : $BaCl_2$, $2H_2O$

Référence de l'expérience	T (°C)	D (0, 84) en microns	D (Saturation) en microns	h_c	h_c moyen
1	-11	70, 5	91, 6	0, 943	
2	-11	73, 3	96, 3	0, 946	0, 944 ± 0, 002
3	-11	73, 8	96, 3	0, 944	
4	-10	62	77, 5	0, 928	
5	-10	100, 1	125, 5	0, 928	0, 928 ± 0, 001
6	-10	114, 7	143, 8	0, 928	
7	- 5	70, 5	86, 9	0, 930	
8	- 5	73, 3	90, 7	0, 930	
9	- 5	73, 8	91, 2	0, 930	0, 925 ± 0, 004
10	- 5	62	74, 3	0, 920	
11	- 5	100, 1	119, 4	0, 921	
12	- 5	114, 7	138, 6	0, 923	
13	0	62	75, 7	0, 926	
14	0	100, 1	123, 1	0, 929	
15	0	114, 7	141	0, 929	
16	0	62	72	0, 916	
17	0	100, 1	136, 3	0, 916	0, 924 ± 0, 005
18	0	114, 7	186, 5	0, 918	
19	0	70, 5	86, 5	0, 928	
20	0	73, 3	90, 7	0, 930	
21	0	73, 8	91, 7	0, 931	
22	9, 5	70, 5	82, 7	0, 913	
23	9, 5	73, 3	86	0, 913	0, 913 ± 0, 001
24	9, 5	73, 8	86, 9	0, 915	
25	10	62	72, 4	0, 911	
26	10	100, 1	116, 6	0, 911	
27	10	114, 7	134	0, 912	0, 911 ± 0, 001
28	10	62	72, 4	0, 911	
29	10	100, 1	116, 6	0, 911	
30	10	114, 7	134, 4	0, 913	
31	20	70, 5	81, 3	0, 907	
32	20	73, 3	84, 6	0, 907	0, 907 ± 0, 001
33	20	73, 8	85, 5	0, 909	
34	25	62	71, 5	0, 908	
35	25	100, 1	113, 3	0, 905	0, 906 ± 0, 002
36	25	114, 7	131, 6	0, 907	
37	35	62	68, 5	0, 890	
38	35	100, 1	110, 9	0, 890	0, 890 ± 0, 001
39	35	114, 7	127, 4	0, 891	
40	51	62	67, 2	0, 883	
41	51	100, 1	108, 6	0, 883	0, 883 ± 0, 001
42	51	114, 7	124, 6	0, 884	
43	65	62	66, 7	0, 879	
44	65	100, 1	106, 7	0, 877	0, 878 ± 0, 002
45	65	114, 7	123, 6	0, 880	
46	80	62	65, 8	0, 873	
47	80	100, 1	106, 2	0, 874	0, 874 ± 0, 002
48	80	114, 7	122, 7	0, 877	

TABLEAU III - 14

Forme cristalline : $Ba(NO_3)_2$

Référence de l'expérience	T (°C)	D (0, 84) en microns	D (Saturation) en microns	h_c	h_c moyen
1	0	51, 7	136, 3	0, 995	
2	0	56, 4	147, 1	0, 995	
3	0	57, 8	149, 4	0, 995	
4	0	50, 7	115, 1	0, 992	0, 993 $\pm$ 0, 002
5	0	65, 8	148	0, 992	
6	0	77, 1	173, 9	0, 992	
7	9, 5	51, 7	119, 4	0, 992	
8	9, 5	56, 4	130, 6	0, 993	0, 992 $\pm$ 0, 002
9	9, 5	57, 8	132, 5	0, 992	
10	10	50, 7	110	0, 991	
11	10	65, 8	142, 9	0, 991	0, 991 $\pm$ 0, 001
12	10	77, 1	166, 4	0, 991	
13	20	51, 7	115, 1	0, 992	
14	20	65, 8	125	0, 991	0, 991 $\pm$ 0, 001
15	20	77, 1	126, 9	0, 991	
16	25	50, 7	92, 1	0, 984	
17	25	65, 8	120, 8	0, 984	0, 984 $\pm$ 0, 001
18	25	77, 1	141	0, 984	
19	29, 5	51, 7	92, 6	0, 983	
20	29, 5	65, 8	100, 6	0, 983	0, 983 $\pm$ 0, 001
21	29, 5	77, 1	102, 5	0, 983	
22	35	50, 7	89, 7	0, 981	
23	35	65, 8	117, 5	0, 983	0, 982 $\pm$ 0, 001
24	35	77, 1	136, 3	0, 981	
25	51	50, 7	88, 4	0, 981	
26	51	65, 8	114, 7	0, 981	0, 981 $\pm$ 0, 001
27	51	77, 1	133	0, 981	
28	65	50, 7	80, 8	0, 974	
29	65	65, 8	106, 2	0, 975	0, 975 $\pm$ 0, 001
30	65	77, 1	123, 6	0, 975	
31	80	50, 7	77, 1	0, 970	
32	80	65, 8	99, 6	0, 969	0, 970 $\pm$ 0, 001
33	80	77, 1	117, 5	0, 970	

TABLEAU III - 15

Forme cristalline : $K NO_3$

Référence de l'expérience	T (°C)	D (0, 84) en microns	D (Saturation) en microns	h_c	h_c moyen
1	-10	55, 9	89, 3	0, 975	
2	-10	63, 4	101, 5	0, 975	0, 975 $\pm$ 0, 001
3	-10	70, 5	113, 3	0, 975	
4	- 5	56, 9	94	0, 977	
5	- 5	69, 1	113, 7	0, 977	
6	- 5	69, 1	113, 7	0, 977	
7	- 5	55, 9	87, 4	0, 973	
8	- 5	63, 4	99, 6	0, 973	0, 975 $\pm$ 0, 003
9	- 5	70, 5	110, 4	0, 972	
10	- 5	55, 9	92, 1	0, 978	
11	- 5	63, 4	93	0, 978	
12	- 5	70, 5	105, 3	0, 978	
13	0	56, 9	88, 3	0, 972	
14	0	69, 1	107, 2	0, 972	
15	0	69, 1	107, 6	0, 972	0, 970 $\pm$ 0, 002
16	0	55, 9	84, 6	0, 969	
17	0	63, 4	95, 9	0, 969	
18	0	70, 5	106, 7	0, 969	
19	10	55, 9	76, 1	0, 953	
20	10	63, 4	86, 9	0, 954	0, 953 $\pm$ 0, 001
21	10	70, 5	96, 3	0, 953	
22	20	56, 9	74, 2	0, 944	
23	20	69, 1	90, 7	0, 945	0, 944 $\pm$ 0, 001
24	20	69, 1	91, 2	0, 944	
25	25	55, 9	69, 5	0, 932	
26	25	63, 4	78, 9	0, 932	0, 932 $\pm$ 0, 001
27	25	70, 5	87, 4	0, 932	
28	35	55, 9	63, 9	0, 903	
29	35	63, 4	72, 4	0, 903	0, 902 $\pm$ 0, 001
30	35	70, 5	79, 9	0, 901	
31	51	55, 9	58, 3	0, 865	
32	51	63, 4	65, 8	0, 862	0, 863 $\pm$ 0, 002
33	51	70, 5	73, 3	0, 864	
34	65	55, 9	54, 5	0, 816	
35	65	63, 4	61, 6	0, 818	0, 817 $\pm$ 0, 001
36	65	70, 5	70	0, 816	
37	80	55, 9	51, 7	0, 777	
38	80	63, 4	58, 3	0, 767	0, 771 $\pm$ 0, 003
39	80	70, 5	64, 9	0, 771	

TABLEAU III - 16

RESULTATS RELATIFS A LA SURSATURATION
EN PHASE VAPEUR A 20°C

SELS	Nombre d'expériences	HUMIDITES LIMITANT LE DOMAINE A L'INTERIEUR DUQUEL ON OBSERVE 80% DES RUPTURES DE SURSATURATION	
		$h_{supérieur}$	$h_{inférieur}$
Na Cl	280	0,65	0,42
$Na\,NO_3$	64	0,53	0,31
$Na_2\,SO_3$	30	0,68	0,46
$Na_2\,SO_4$	211	0,68	0,54
$Ba\,Cl_2$	562	0,80	0,68
$Ba\,(NO_3)_2$	911	0,95	0,89
$K\,NO_3$	1.269	0,90	0,60
$(NH_4)_2\,SO_4$	44	0,45	0,39
$Pb\,(NO_3)_2$	40	0,88	0,83
$Sr\,(NO_3)_2$	120	0,68	0,60

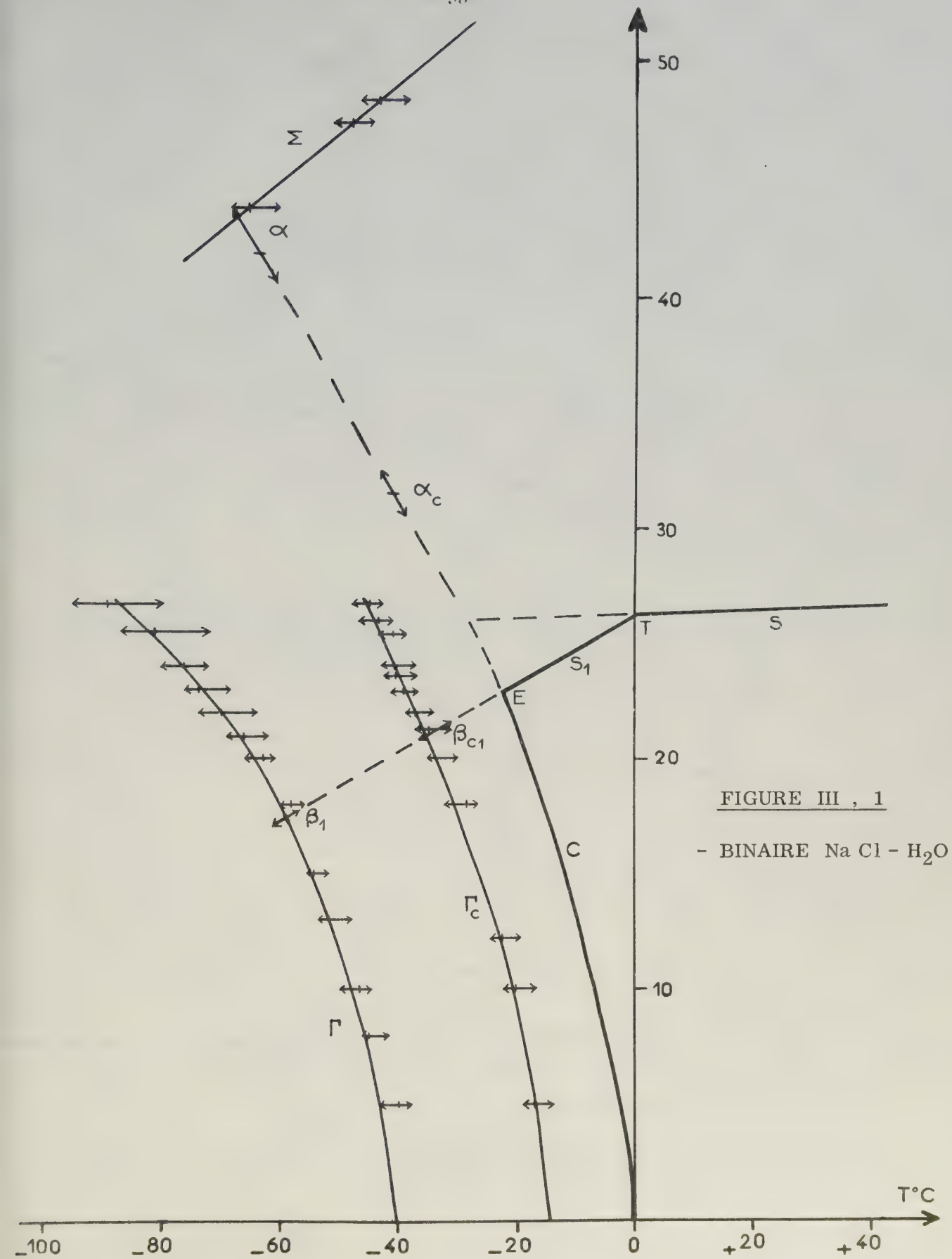


FIGURE III , 1

- BINAIRE Na Cl - H_2O -

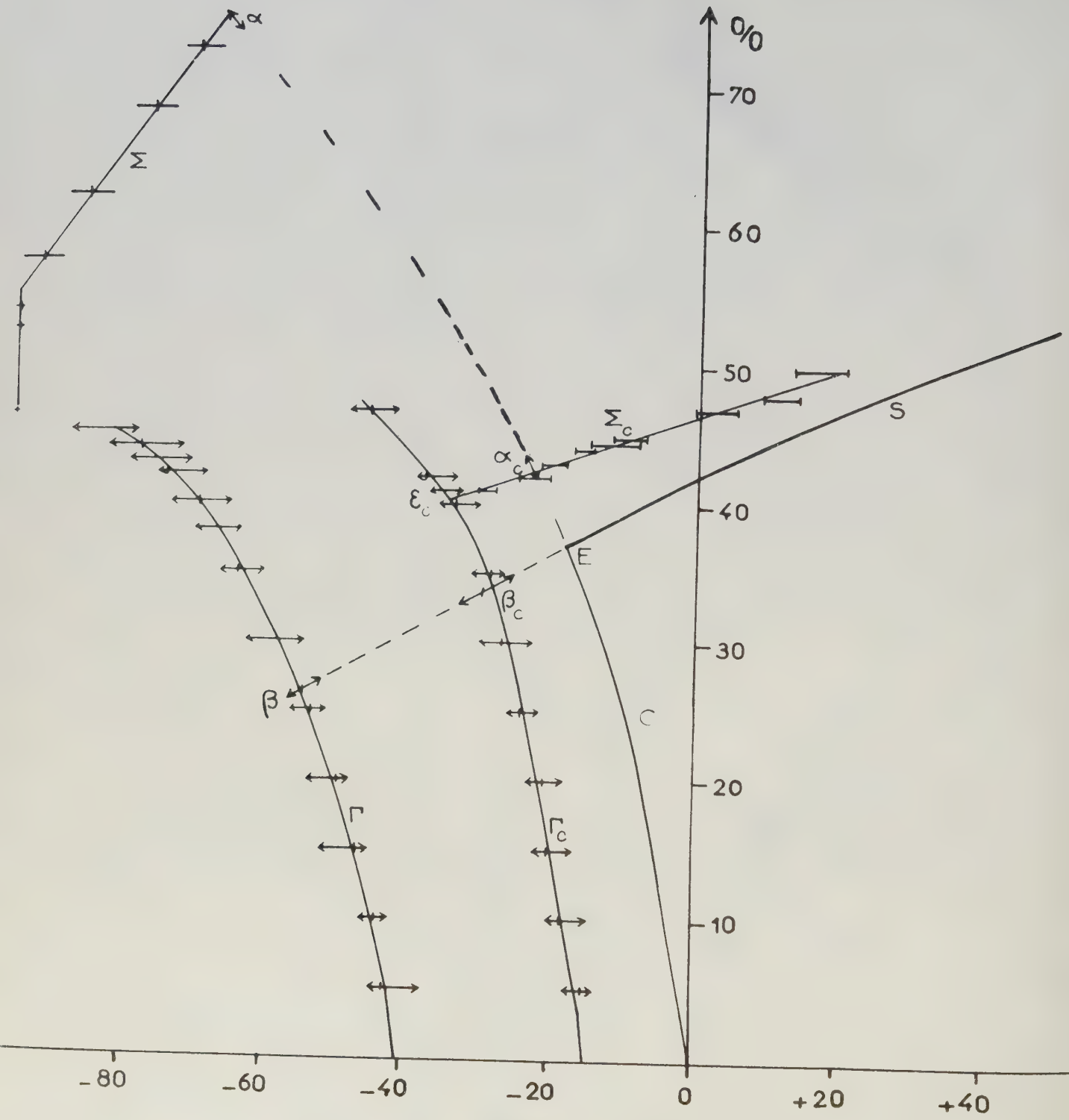


FIGURE III , 2 - BINAIRE $Na\,NO_3 - H_2O$ -

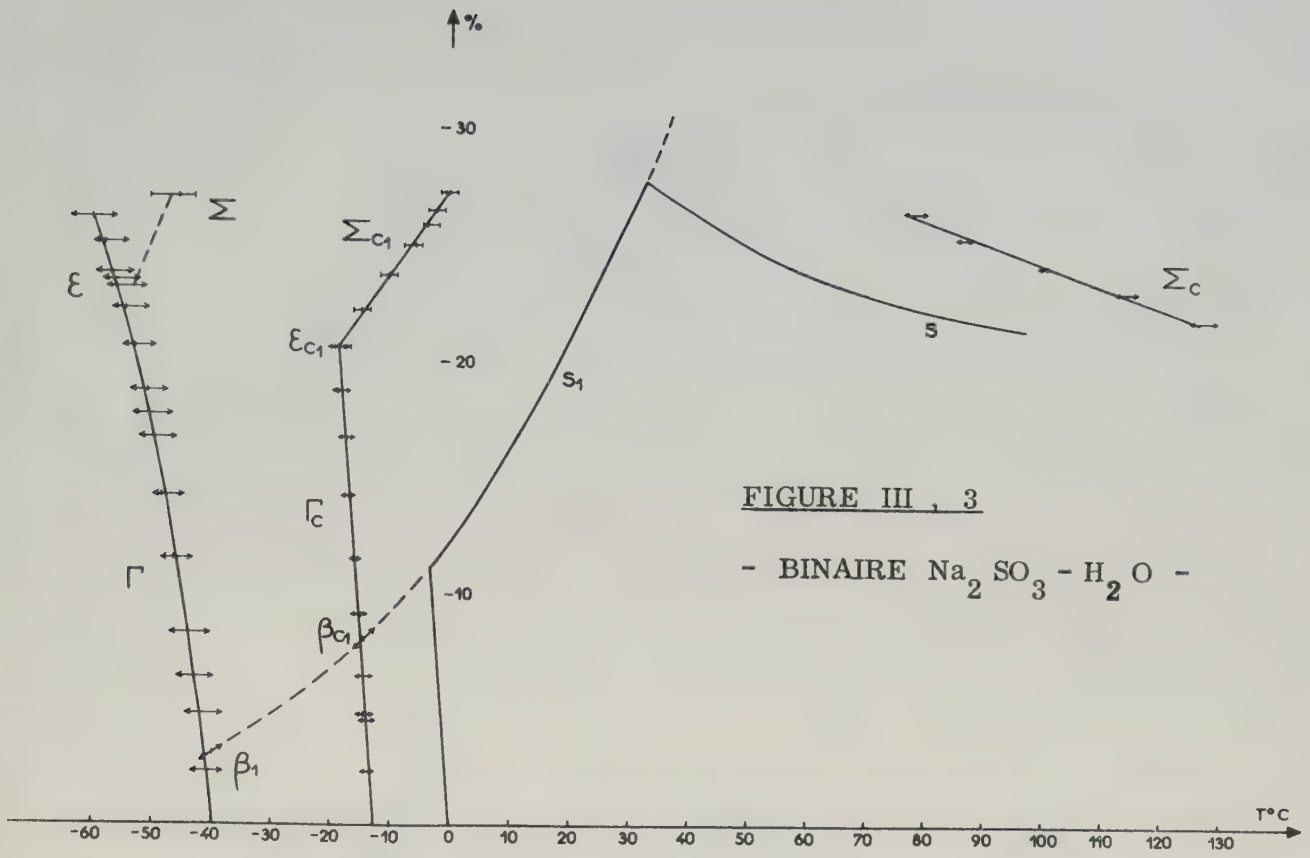


FIGURE III , 3

- BINAIRE $Na_2 SO_3 - H_2 O$ -

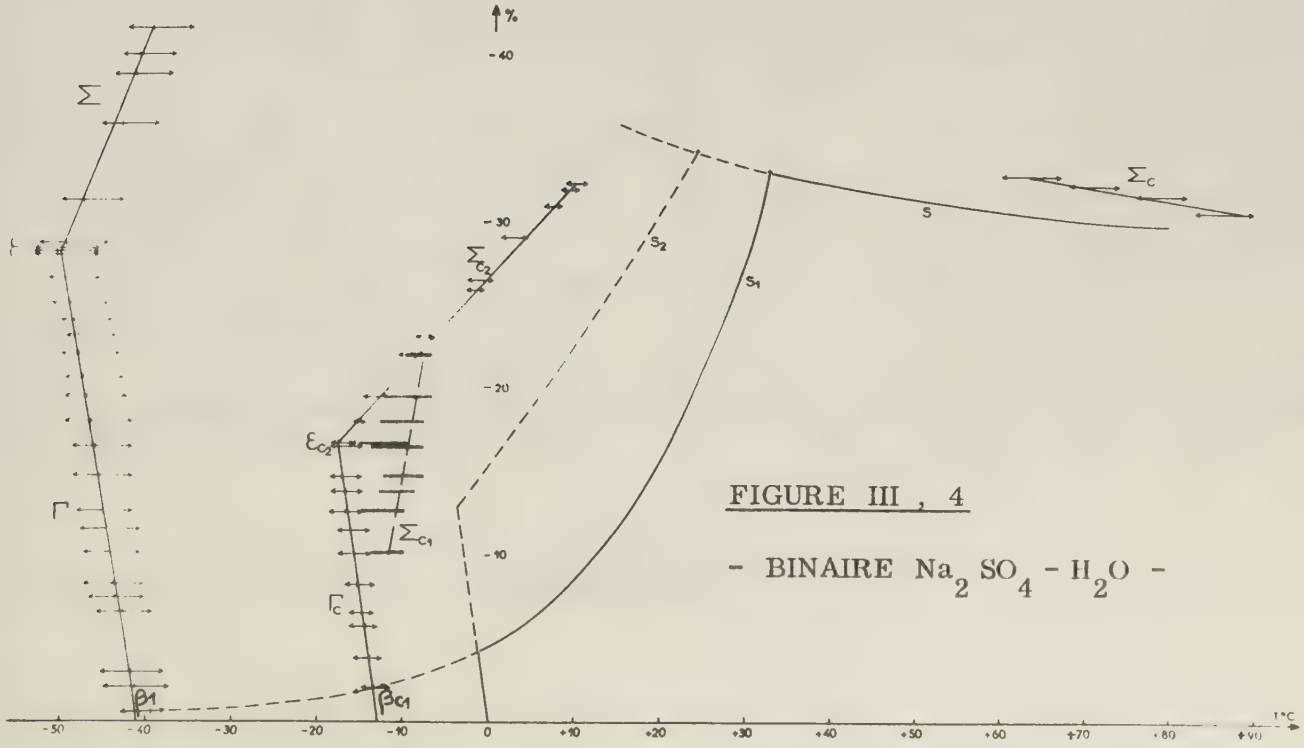


FIGURE III , 4

- BINAIRE $Na_2 SO_4 - H_2 O$ -

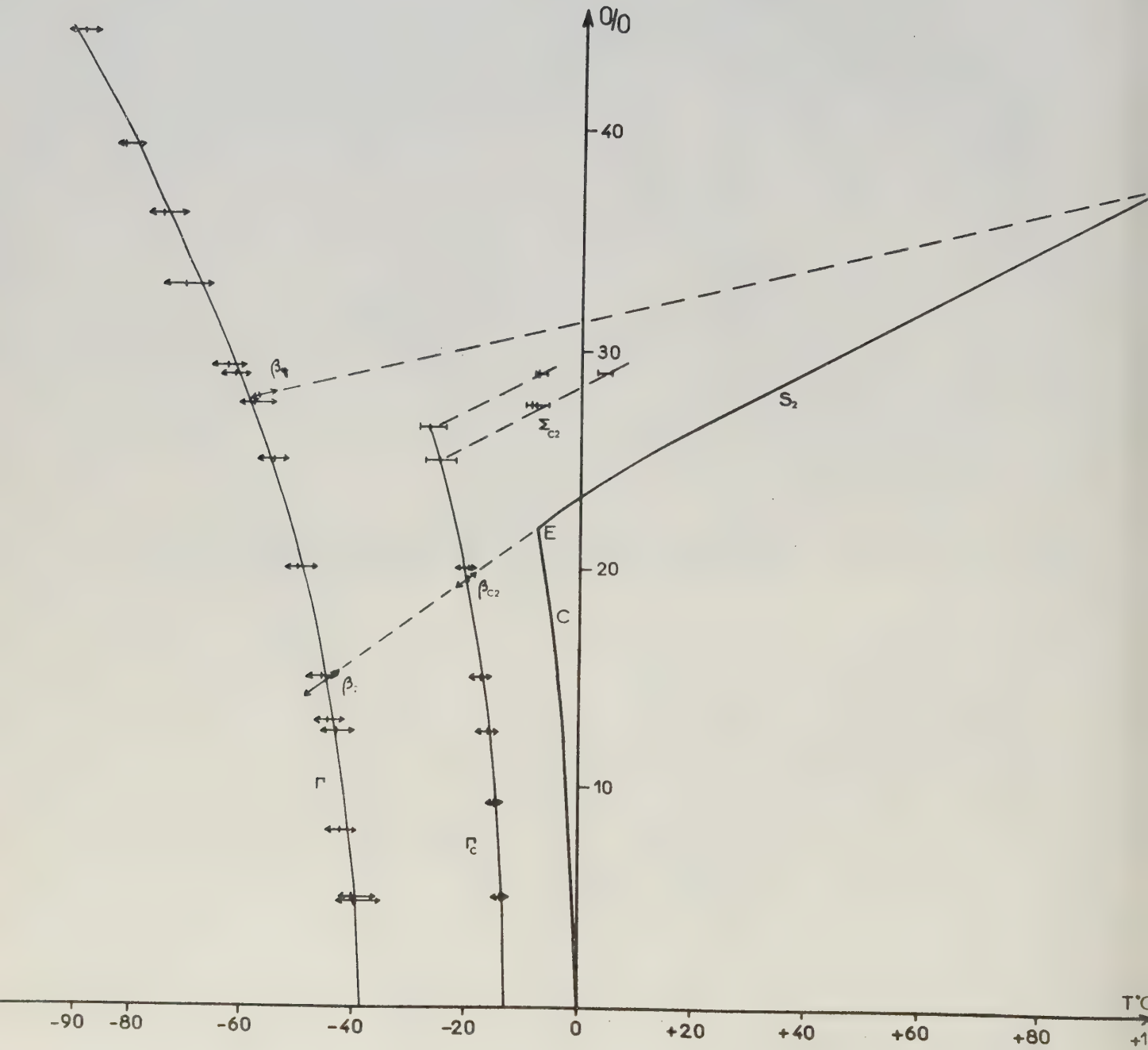


FIGURE III , 5 - BINAIRE $BaCl_2 - H_2O$ -

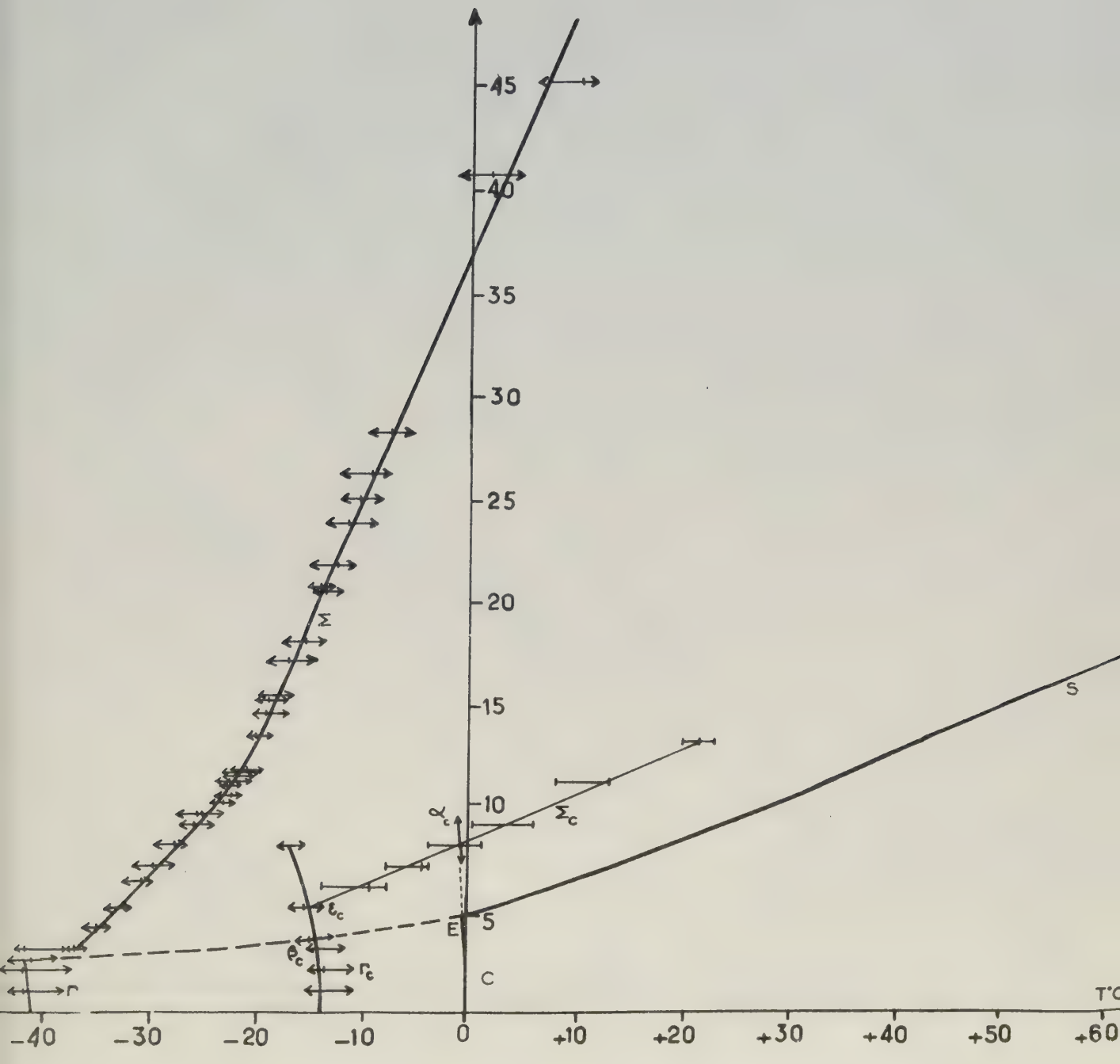


FIGURE III , 6 - BINAIRE $Ba(NO_3)_2$ - H_2O -

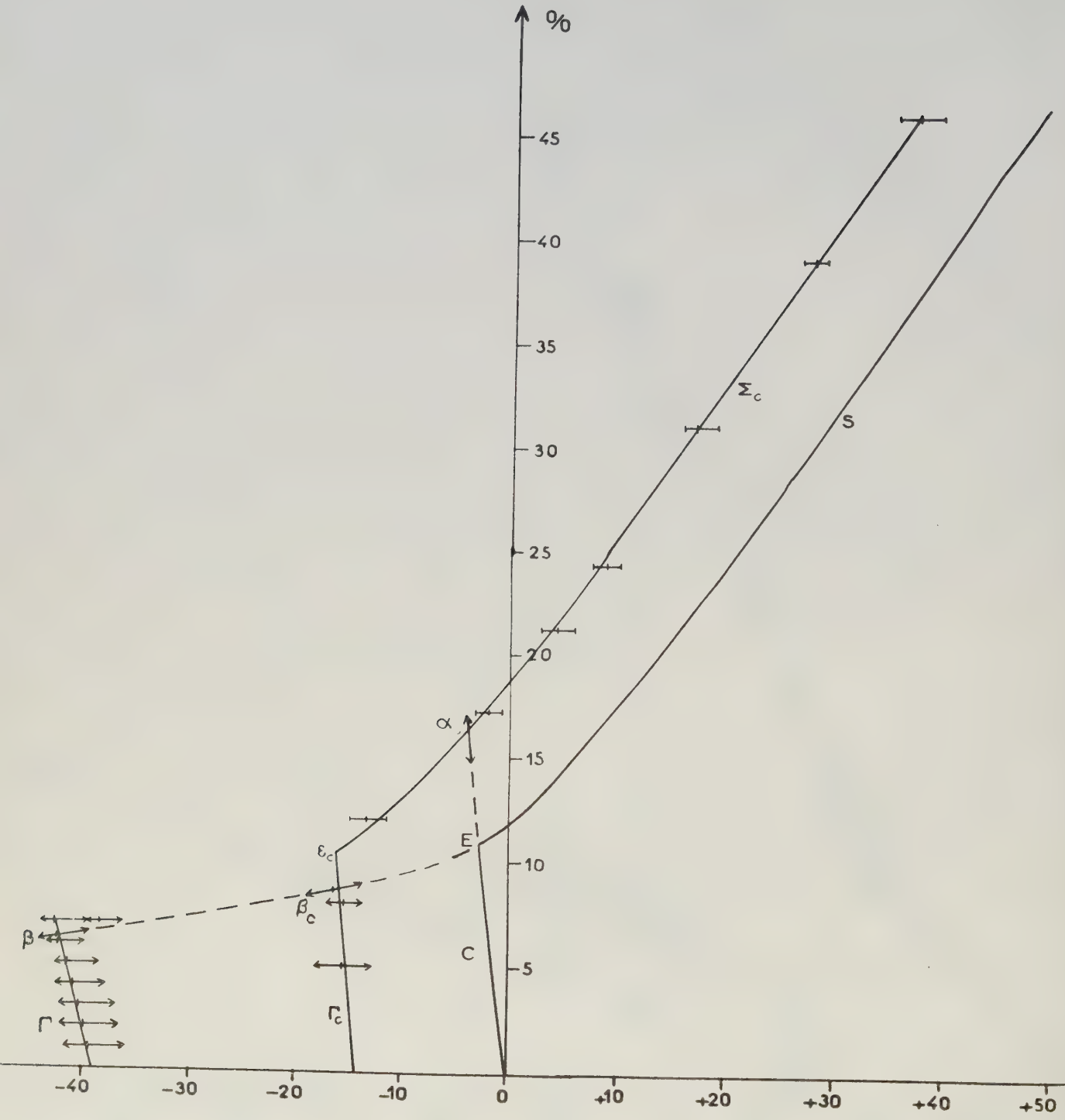


FIGURE III , 7 - BINAIRE $K NO_3 - H_2O$ -

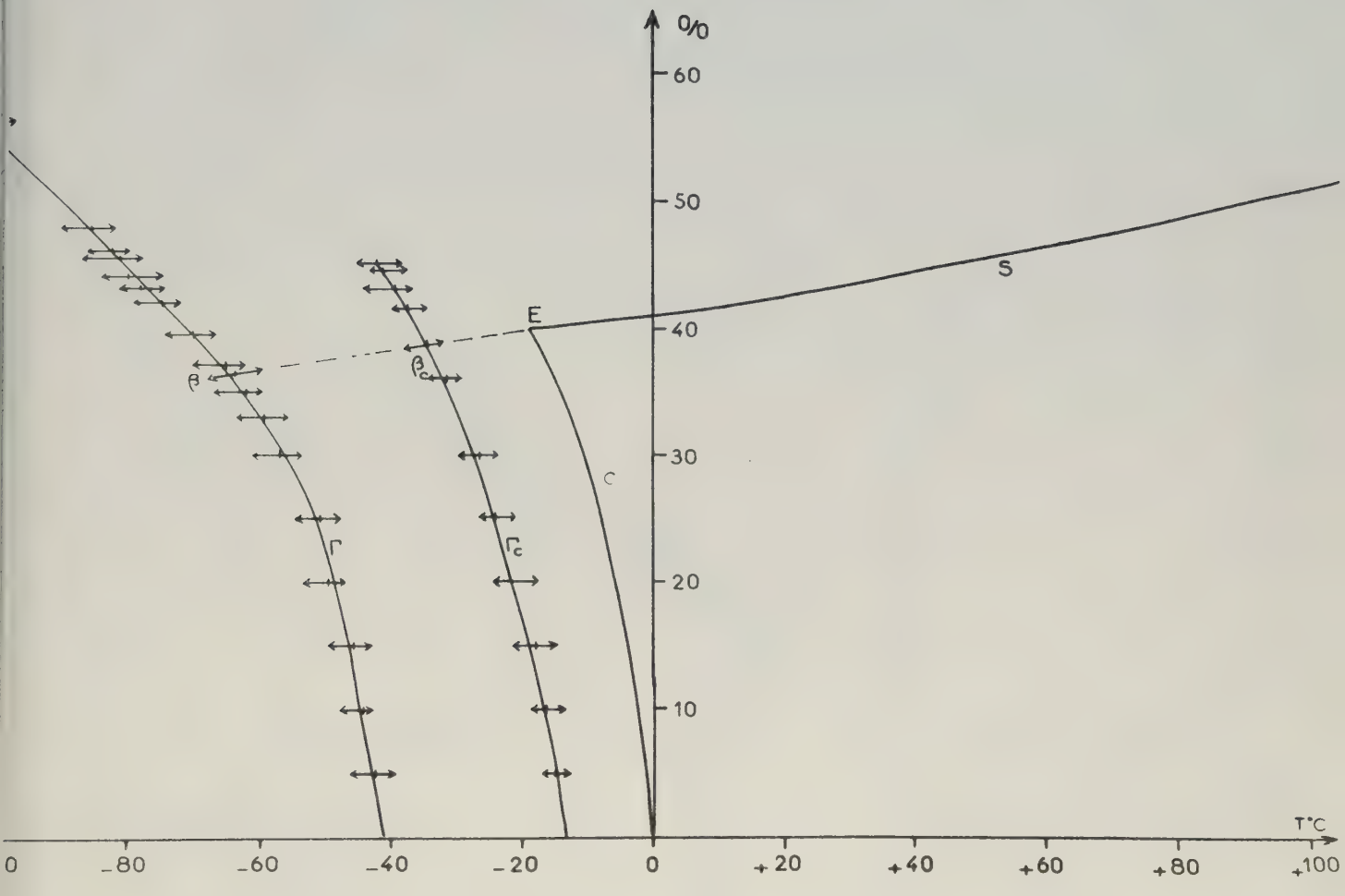


FIGURE III , 8 - BINAIRE $(NH_4)_2 SO_4 - H_2O$ -

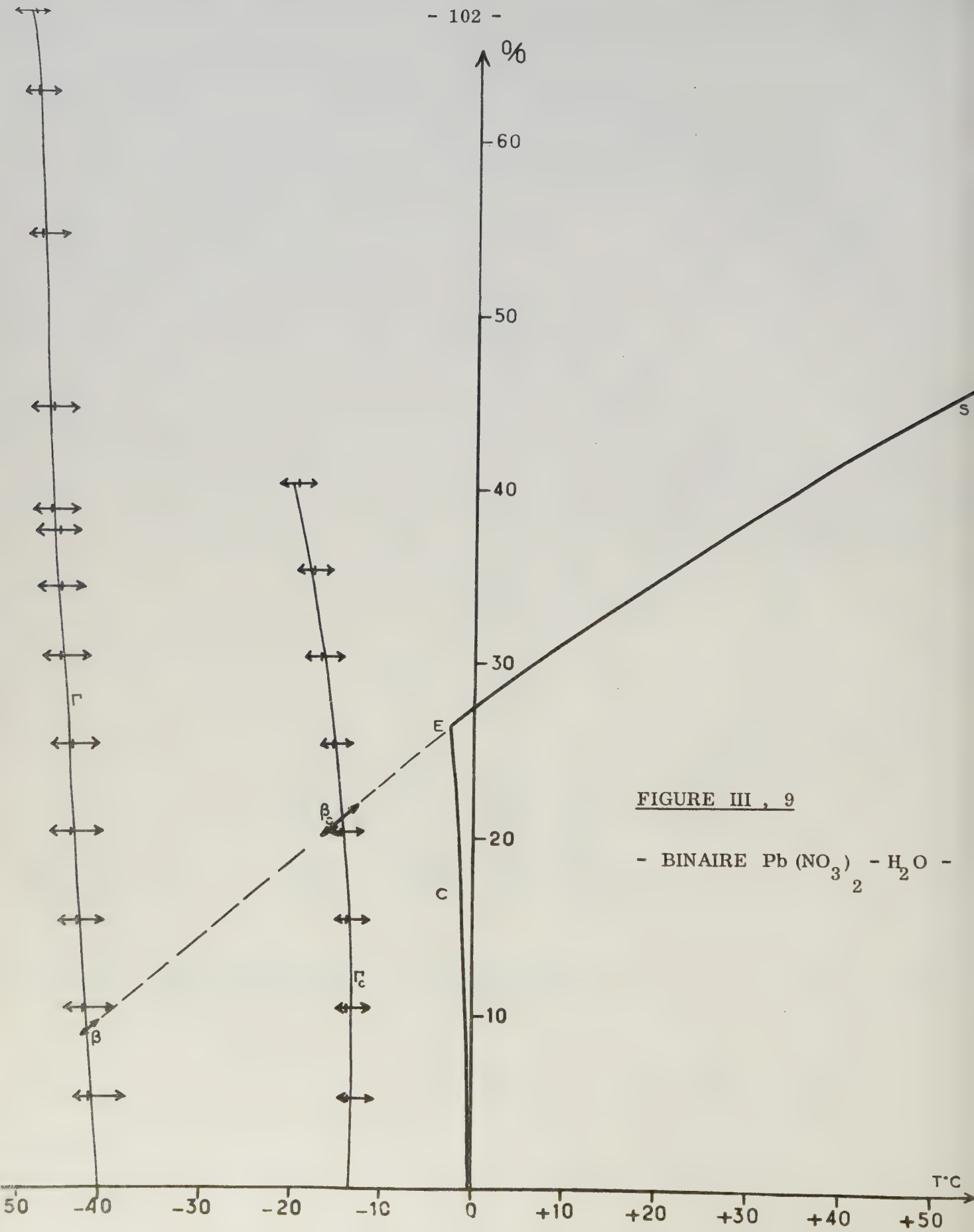


FIGURE III , 9

- BINAIRE $Pb(NO_3)_2$ - H_2O -

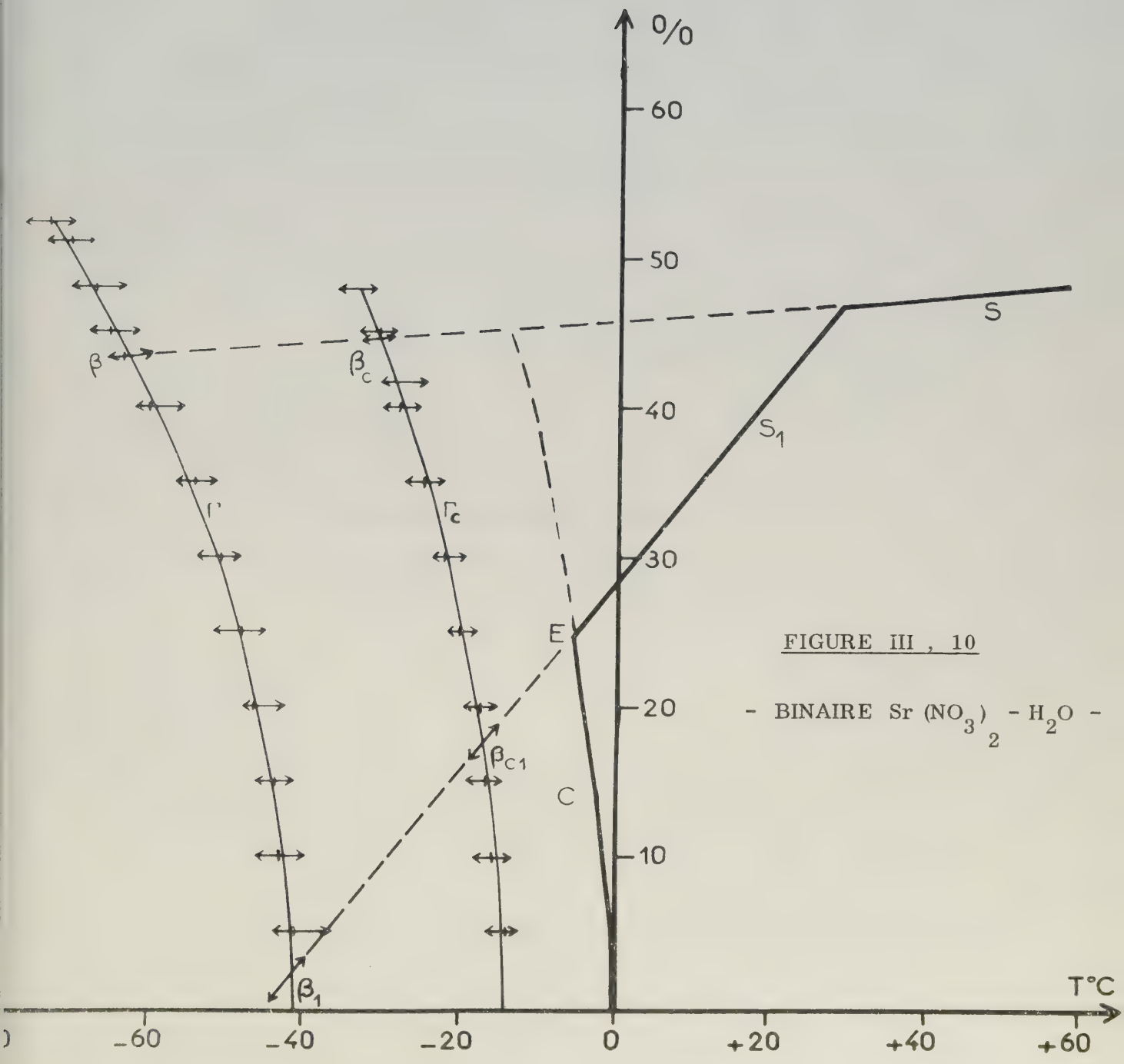


FIGURE III , 10

- BINAIRE $Sr(NO_3)_2$ - H_2O -

- CHAPITRE IV -

RECAPITULATION ET ANALYSE CRITIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE

B - EXPERIENCES EN PHASE VAPEUR

A - EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE

L'analyse des tableaux et des figures III (1 à 10), relatifs à la surfusion et à la sursaturation des dix binaires :

$NaCl - H_2O$	(Tableaux et Figures III , 1)
$NaNO_3 - H_2O$	(III , 2)
$Na_2SO_3 - H_2O$	(III , 3)
$Na_2SO_4 - H_2O$	(III , 4)
$BaCl_2 - H_2O$	(III , 5)
$Ba(NO_3)_2 - H_2O$	(III , 6)
$KNO_3 - H_2O$	(III , 7)
$(NH_4)_2SO_4 - H_2O$	(III , 8)
$Pb(NO_3)_2 - H_2O$	(III , 9)
$Sr(NO_3)_2 - H_2O$	(III , 10)

permet de dégager l'ensemble des conclusions suivantes :

1 . EXISTENCE D'UNE COURBE D'HYPERCONGELATION LIMITE Γ_c obtenue en étudiant la surfusion de volumes de quelques centimètres-cubes.

L'ensemble des figures III (1 à 10) montre que si l'on reporte dans le diagramme de phases relatif à un binaire les points (T , N) auxquels on observe la rupture de la surfusion, pour différentes concentrations, les points se répartissent sur une courbe d'hypercongélation limite Γ_c qui présente la même allure que la courbe de congélation normale complétée par

son prolongement métastable au-delà de l'eutectique.

Aux concentrations évanouissantes, les courbes Γ_c fournissent pratiquement le même degré de surfusion limite. Celui-ci correspond au degré de surfusion critique que l'on peut mettre en évidence en expérimentant sur de l'eau pure.

En outre, pour chaque binaire, la courbe d'hypercongélation Γ_c se déduit pratiquement de la courbe de congélation correspondante par une translation de $-14°C$ environ parallèlement à l'axe des températures. Le tableau ci-dessous indique les degrés ΔT de surfusion trouvés pour les différents binaires : aux concentrations évanouissantes $N \sim 0$, à l'eutectique $N = N_e$ et à la concentration maximum N_m à laquelle on a pu expérimenter. Pour calculer les valeurs de ΔT relatives à des concentrations $N > N_e$, nous avons utilisé le prolongement métastable de la courbe de congélation déterminé à partir des pressions de vapeur de la solution.

SELS	N_e (%)	N_m (%)	ΔT (°C)		
			$N \sim 0$	N_e	N_m
Na Cl	23, 3	26, 7	13, 5	17, 5	16, 5
$Na\ NO_3$	36, 8	42	14	13, 5	17, 5
$Na_2\ SO_3$	10, 5	20, 6	13	12	11
$Na_2\ SO_4$	4, 2	16, 7	13	13	13, 2
$Ba\ Cl_2$	21, 8	26, 2	13	14	17
$Ba\ (NO_3)_2$	4, 5	5	14	14, 5	14, 5
$K\ NO_3$	10, 8	10, 5	14		13, 5
$(NH_4)_2\ SO_4$	39, 8	45	14	17, 5	18
$Pb\ (NO_3)_2$	26	40	13	13, 5	13, 7
$Sr\ (NO_3)_2$	24, 7	48	13	15	16, 5

Rappelons ici que l'existence de courbes d'hypercongélation, soupçonnée dès le début de ce siècle par différents expérimentateurs, avait été mise en doute ou même rejetée par les théoriciens. En fait, les rares résultats expérimentaux rapportés dans la littérature correspondaient à de très faibles taux de surfusion et pouvaient paraître, à juste titre, peu convaincants : 0,8 à 4°C pour $K\,NO_3 - H_2O$ (M. JONES, 1908) ; 1°C environ pour $Na_2\,SO_4 - H_2O$ (H. HARTLEY, M. JONES et A. HUTCHINSON, 1908) ; 1 à 2°C pour $Na_2\,SO_3 - H_2O$ (H. HARTLEY et W. BARRETT, 1909). C'est seulement en 1949 que F. HOLLSTEIN, opérant sur des volumes de quelques centimètres cubes d'une solution aqueuse de Na Cl , mettait pour la première fois en évidence la courbe d'hypercongélation Γ_c , mais il ne semble pas qu'il en ait compris la véritable signification. Celle-ci devait apparaître à la suite des travaux de C. LAFARGUE (1952), relatifs à la surfusion de gouttes d'eau et de solutions salines aqueuses de quelques millimètres de diamètre, de M. LERE-PORTE (1965), D. PEDEBOSCQ (1965) et L. BABIN (1966) sur la surfusion de volumes de quelques centimètres-cubes de solutions de NH_4Cl et de chlorures alcalins.

Nos propres expériences semblent prouver le caractère de généralité des résultats obtenus.

2 . EXISTENCE D'UNE COURBE D'HYPERCONGELATION LIMITE Γ , obtenue en étudiant la surfusion de volumes de quelques microns-cubes.

Les figures III (1 à 10) montrent également que l'on peut définir, pour chaque binaire, une courbe d'hypercongélation limite Γ , qui indique dans quelles conditions on peut observer la rupture de la surfusion pour des volumes de quelques microns-cubes.

Aux concentrations évanouissantes, on retrouve le degré de surfusion de 41°C relatif à l'eau pure. La présence, au sein de l'eau, de faibles quantités de sels ne modifie donc pratiquement pas sa capacité de surfusion. Ce résultat est en accord avec les observations antérieures d'autres auteurs : C. LAFARGUE (1952) , E. BIGG (1953) , J. B. MASON (1953) , H. PRUPPACHER (1963) , L. BABIN (1966).

Par contre la courbe Γ ne se déduit pas de la courbe de congélation normale par une simple translation, comme c'est approximativement le cas pour Γ_c .

La dépendance entre les deux courbes est beaucoup plus subtile.

L'expérience montre en effet que le degré de surfusion ΔT présente d'importantes variations en fonction de la concentration pour un binaire donné.

Or, nous avons vu que l'on peut aussi caractériser le degré de métastabilité par la différence

$$\Delta a = a_g - a'_g$$

qui mesure le déséquilibre des activités de la glace à la température normale de congélation T et à la température T' correspondant à la rupture de la surfusion. Le calcul montre que Δa_g conserve une valeur pratiquement constante le long d'une même courbe de congélation.

Dans les tableaux qui suivent IV (1 à 10) nous avons porté, pour chaque binaire, les valeurs de :

T température normale de congélation du binaire de concentration N

a_g activité de la glace à la température T

T' température à laquelle se produit la rupture de la surfusion, pour le binaire de concentration N , déduite des tracés III (1 à 10)

a'_g activité de la glace à la température T'

Δa déséquilibre d'activité de la glace entraînant la rupture de la surfusion du binaire de concentration N .

Dans chaque tableau, un trait horizontal sépare les concentrations $N < N_e$, des concentrations $N > N_e$ pour lesquelles Δa ne peut être déterminé qu'en utilisant le prolongement métastable de la courbe de congélation déduit des données de tension de vapeur.

Dans le tableau (IV , 11) nous avons reporté, pour chaque binaire la valeur moyenne de Δa déduite des résultats consignés dans les tableaux IV (1 à 10) . Le prolongement métastable des courbes de congélation étant généralement mal connu, la valeur moyenne de Δa a été calculée en ne considérant que les résultats relatifs à des concentrations $N < N_e$.

Il nous a, enfin, semblé intéressant de consigner également dans un tableau (IV , 12) les valeurs moyennes de Δa_c correspondant aux courbes limites d'hypercongélation Γ_c relatives aux différents binaires. On voit que Δa_c a une valeur pratiquement constante pour un même binaire alors que ΔT_c présente des variations non négligeables (quoique beaucoup plus faibles que ΔT).

N (%)	T (°C)	a_g	T' (°C)	a'_g	Δ T (°C)	Δ a
TABLEAU IV - 1				BINAIRE Na Cl - H_2O		
5	- 3,1	0,970	-41,2	0,666	38,1	0,304
8	- 5,2	0,952	-44,6	0,643	39,4	0,309
10	- 6,6	0,938	-47	0,628	40,4	0,310
13	- 9	0,916	-51	0,603	42	0,313
15	-10,9	0,900	-54	0,585	43,1	0,315
18	-14	0,873	-59,4	0,553	45,4	0,320
20	-16,4	0,852	-63,8	0,529	47,4	0,323
21	-17,7	0,841	-64	0,517	46,3	0,324
22	-19,1	0,830	-68,9	0,501	49,8	0,329
23	-20,8	0,816	-72	0,486	51,2	0,330
24	-22,8	0,800	-76	0,466	53,2	0,334
25,5	-26	0,773	-81	0,442	55	0,331
26,7	-29,2	0,750	-87	0,415	57,8	0,335
TABLEAU IV - 2				BINAIRE Na NO_3 - H_2O		
5	- 1,7	0,983	-42,3	0,658	40,6	0,325
10	- 3,9	0,963	-44,6	0,643	40,7	0,320
15	- 5,8	0,946	-47,3	0,625	41,5	0,321
20	- 8,1	0,924	-50,9	0,603	42,8	0,321
25	-10,6	0,903	-54,5	0,582	43,9	0,321
30	-13,6	0,876	-58,8	0,556	45,2	0,320
35	-17	0,847	-63,7	0,529	46,7	0,318
38	-20,7	0,817	-67,2	0,510	46,5	0,307
40	-22,4	0,803	-70	0,496	47,6	0,307
42	-24	0,790	-73,2	0,480	49,2	0,310
TABLEAU IV - 3				BINAIRE Na_2 SO_3 - H_2O		
2,3	- 0,8	0,992	-41	0,667	40,2	0,325
4,8	- 1,6	0,984	-42	0,660	40,4	0,324
6,4	- 2,2	0,978	-43	0,654	40,8	0,324
8,3	- 2,6	0,971	-44	0,647	41,4	0,324

N (%)	T (°C)	a_g	T' (°C)	a'_g	ΔT (°C)	Δa
TABLEAU IV - 4				BINAIRE $Na_2SO_4 - H_2O$		
2	- 0,5	0,995	-42	0,660	41,5	0,335
2,9	- 0,7	0,993	-42,2	0,659	41,5	0,334
6,5	- 1,6	0,984	-43,1	0,653	41,5	0,331
7,4	- 1,8	0,982	-43,4	0,651	41,5	0,331
8,2	- 2,1	0,979	-43,6	0,650	41,5	0,329
10,1	- 2,6	0,974	-44,1	0,646	41,5	0,328
11,5	- 3,1	0,970	-44,5	0,644	41,4	0,326
12,6	- 3,6	0,966	-44,9	0,641	41,3	0,325
13,8	- 4	0,962	-45,6	0,636	41,6	0,326
16,5	- 5	0,953	-46,2	0,632	41,2	0,321
18,0	- 5,6	0,948	-46,8	0,628	41,2	0,320
19,5	- 6,2	0,942	-47,3	0,625	41,1	0,317
20,6	- 6,8	0,937	-47,8	0,622	41	0,315
22,0	- 7,3	0,932	-48,4	0,618	41,1	0,314
23,1	- 7,8	0,928	-48,8	0,616	41	0,312
24,0	- 8,2	0,924	-49,2	0,613	41	0,311
25,0	- 8,5	0,921	-49,6	0,611	41,1	0,311
26,5	- 9,3	0,914	-50,3	0,607	41	0,307
27,9	- 9,9	0,908	-51	0,603	41,1	0,305
28,1	-10	0,907	-51,1	0,601	41,1	0,306
TABLEAU IV - 5				BINAIRE $BaCl_2 - H_2O$		
4,8	- 0,8	0,992	-39,5	0,677	38,7	0,315
5	- 0,8	0,992	-39,7	0,676	38,9	0,316
8	- 1,6	0,984	-41,2	0,666	39,6	0,318
12,5	- 3,1	0,970	-44	0,647	40,9	0,323
13	- 3,3	0,968	-44,5	0,644	41,2	0,324
15	- 4	0,962	-45,6	0,636	41,6	0,326
20	- 6,4	0,940	-49,7	0,610	43,3	0,330
25	- 9,3	0,914	-55	0,580	45,7	0,334
27,6	-11,2	0,897	-59	0,555	47,8	0,342
28,9	-12	0,890	-60,8	0,545	48,8	0,345
29,3	-12,4	0,887	-61,5	0,541	49,1	0,346

N (%)	T (°C)	a_g	T' (°C)	a'_g	ΔT (°C)	Δa
TABLEAU IV - 6				BINAIRE $Ba(NO_3)_2 - H_2O$		
1	- 0,15	0,999	-41,5	0,664	41,3	0,335
2	- 0,2	0,998	-41,8	0,660	41,6	0,338
TABLEAU IV - 7				BINAIRE $KNO_3 - H_2O$		
1	- 0,4	0,996	-39,5	0,677	39,1	0,319
2	- 0,7	0,993	-40	0,674	39,3	0,319
3	- 1	0,990	-40,5	0,670	39,5	0,320
4	- 1,3	0,987	-41	0,667	39,7	0,320
5	- 1,5	0,985	-41,5	0,664	40	0,321
6	- 1,8	0,982	-42	0,660	40,2	0,322
7	- 2	0,981	-42,5	0,657	40,5	0,324
TABLEAU IV - 8				BINAIRE $(NH_4)_2 SO_4 - H_2O$		
5	- 1,1	0,989	-43	0,654	41,9	0,335
10	- 2,5	0,975	-45	0,641	42,5	0,334
15	- 4,3	0,959	-47	0,628	42,7	0,331
20	- 6	0,943	-50	0,609	44	0,335
25	- 8,3	0,923	-53	0,591	44,7	0,332
30	-10,9	0,900	-57	0,567	46,1	0,333
33	-12,7	0,884	-60	0,550	47,3	0,334
35	-14,2	0,871	-62,5	0,536	48,3	0,335
37	-16	0,856	-65	0,522	49	0,334
39,5	-18,6	0,834	-70	0,496	51,4	0,338
TABLEAU IV - 9				BINAIRE $Pb(NO_3)_2 - H_2O$		
5	- 0,6	0,991	-42	0,660	41,4	0,334
10	- 1,1	0,989	-43	0,653	41,9	0,336
15	- 1,6	0,984	-44	0,646	42,4	0,338
20	- 2,2	0,978	-44,5	0,643	42,3	0,335
25	- 2,6	0,974	-45	0,641	42,4	0,333
30	- 4,2	0,960	-46	0,634	41,8	0,326
34	- 5,2	0,952	-46	0,634	40,8	0,318
37,2	- 5,8	0,946	-46,5	0,630	40,7	0,316
38,4	- 5,9	0,944	-47	0,628	41,1	0,316
44,3	- 7,4	0,931	-47,5	0,624	41,1	0,307

N (%)	T (°C)	a_g	T' (°C)	a'_g	ΔT (°C)	Δa
TABLEAU IV - 10				BINAIRE $Sr(NO_3)_2 - H_2O$		
5	- 0,9	0,991	-41,5	0,664	40,6	0,327
10	- 1,9	0,981	-43	0,654	41,1	0,327
15	- 3	0,971	-44	0,647	41	0,324
20	- 4,3	0,959	-46,5	0,630	42,2	0,329
25	- 5,5	0,949	-48,5	0,618	43	0,331
30	- 7	0,934	-51,5	0,600	44,5	0,334
35	- 8,8	0,918	-55	0,580	46,2	0,338
40	-11	0,899	-60	0,550	49	0,349
45	-14	0,873	-65	0,522	51	0,351

TABLEAU IV - 11

VALEURS MOYENNES DE Δa POUR LES DIFFERENTS BINAIRES

BINAIRES	Δa
$NaCl - H_2O$	0,315 ± 0,007
$NaNO_3 - H_2O$	0,321 ± 0,001
$Na_2SO_3 - H_2O$	0,324 ± 0,001
$Na_2SO_4 - H_2O$	0,330 ± 0,002
$BaCl_2 - H_2O$	0,319 ± 0,005
$Ba(NO_3)_2 - H_2O$	0,336 ± 0,002
$KNO_3 - H_2O$	0,321 ± 0,002
$(NH_4)_2SO_4 - H_2O$	0,334 ± 0,002
$Pb(NO_3)_2 - H_2O$	0,335 ± 0,001
$Sr(NO_3)_2 - H_2O$	0,333 ± 0,006

TABLEAU IV - 12

VALEURS MOYENNES DE Δa_c POUR LES DIFFERENTS BINAIRES

BINAIRES	Δa_c
Na Cl - H_2O	0,126 ± 0,006
Na NO_3 - H_2O	0,111 ± 0,006
Na_2 SO_3 - H_2O	0,112 ± 0,004
Na_2 SO_4 - H_2O	0,118 ± 0,001
Ba Cl_2 - H_2O	0,113 ± 0,003
Ba $(NO_3)_2$ - H_2O	0,126 ± 0,001
K NO_3 - H_2O	0,122 ± 0,004
$(NH_4)_2$ SO_4 - H_2O	0,130 ± 0,005
Pb $(NO_3)_2$ - H_2O	0,116 ± 0,003
Sr $(NO_3)_2$ - H_2O	0,128 ± 0,006

Nous voyons, en conclusion, que l'on peut tracer pour chaque binaire une courbe d'hypercongélation limite Γ définissant les conditions dans lesquelles se produit la rupture de la surfusion pour des volumes de quelques microns-cubes. A chaque point de la courbe d'hypercongélation, de coordonnées (T , N) peut être associé un point de la courbe d'hypercongélation de coordonnées (T' , N) tel que la différence $\Delta a = a_g(T) - a_g(T')$ des activités de la glace aux températures T et T' soit constante lorsque N varie. Un résultat identique avait été obtenu au laboratoire par D. PEDEBOSCQ (1965) , D. CLAUSSE (1965) et L. BABIN (1966) pour des solutions aqueuses de NH_4Cl et des différents chlorures alcalins.

3 . EXISTENCE D'UNE COURBE D'HYPERSOLUBILITE LIMITE Σ_c déduite de l'étude de la sursaturation de volumes de l'ordre de quelques centimètres-cubes.

Pour les fortes teneurs en sel, ce n'est pas la rupture de la surfusion que l'on observe en premier, mais la cristallisation saline. Les tableaux et Figures III (2 à 7) relatifs aux binaires $Na\,NO_3 - H_2O$, $Na_2\,SO_3 - H_2O$, $Na_2\,SO_4 - H_2O$, $K\,NO_3 - H_2O$, $Ba\,Cl_2 - H_2O$ et $Ba\,(NO_3)_2 - H_2O$, montrent que pour des volumes de solution de l'ordre de quelques centimètres cubes la rupture de la sursaturation se produit alors en tous les points d'une courbe d'hypersolubilité limite Σ_c .

Le degré de sursaturation ΔT_c défini par cette courbe est en général positif (car la solubilité du sel croît le plus souvent avec la température). Toutefois, ΔT_c devient négatif lorsque la courbe d'hypersolubilité correspond à une branche de la courbe de solubilité le long de laquelle la solubilité est une fonction décroissante de la température. C'est le cas, par exemple, pour les solutions de $Na_2\,SO_3$ au-dessus de 33°C environ (point de transition entre les formes $Na_2\,SO_3\,,7H_2O$ et $Na_2\,SO_3$ anhydre) et pour $Na_2\,SO_4$ dont la solubilité décroît au dessus de 32,4°C (point de transition entre les formes $Na_2\,SO_4\,,10H_2O$ et $Na_2\,SO_4$ anhydre) et présente un minimum vers 120°C (Figures III, 3 et 4) . Ainsi, des solutions de $Na_2\,SO_3$ ou de $Na_2\,SO_4$ de concentrations suffisamment élevées peuvent être sursaturées soit par refroidissement soit par réchauffement lorsqu'on part d'une température de l'ordre de 33°C pour fixer les idées.

Pour certains binaires, ΔT_c a été trouvé pratiquement constant dans l'intervalle des températures d'expérimentation et du même ordre de grandeur que le degré de surfusion correspondant. C'est le cas, par exemple, pour le binaire $K\,NO_3 - H_2O$ dont la courbe d'hypersolubilité Σ_c a pu être tracée pour des concentrations allant de 12% à 46% . ΔT_c varie de 14 à 12°C . La courbe d'hypersolubilité se déduit alors pratiquement de la courbe de solubilité par une translation parallèlement à l'axe des températures.

Pour d'autres binaires, ΔT_c présente d'importantes variations le long d'une même courbe d'hypersolubilité. ΔT_c peut alors soit croître avec la concentration de la solution, soit décroître, ainsi que le montre le tableau ci-après (Tableau IV - 13).

Il faut noter, enfin, que l'on peut altérer fortement le comportement de certains binaires en les soumettant à différents traitements : cycles successifs de refroidissement et de réchauffement, trempe effectuée brutalement à partir d'une température élevée (80°C par exemple pour des solutions saturées au-dessous de 30°C), vieillissement, ... L'effet de ces

traitements est alors d'accroître le degré de sursaturation et par suite d'entraîner un déplacement de la courbe d'hypersolubilité limite Σ_c . Il peut même arriver que pour des concentrations légèrement supérieures à celle du point hypereutectique ε_c (point d'intersection de Γ_c et de Σ_c) on puisse observer aléatoirement la cristallisation ou la congélation en premier sur des solutions fraîchement préparées, alors que c'est la congélation qui précède systématiquement la cristallisation après un vieillissement de un an.

TABLEAU IV - 13

FORME CRISTALLINE	N_e (%)	CONCENTRATIONS ENTRE LESQUELLES Σ_c A ETE DETERMINEE (%)		VALEUR DE ΔT_c (°C) CORRESPONDANT AUX CONCENTRATIONS	
		Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
$Na_2 SO_3$	27,6 (transition)	21,9	26,5	40	38
$Na_2 SO_3 , 7H_2O$	11,1	20,6	27,3	38,5	32,5
$Na_2 SO_4$	33,2 (transition)	31	33,1	27,5	29
$Na_2 SO_4 , 7H_2O$	12,9	16,7	32,4	20	12
$Na_2 SO_4 , 10H_2O$	4,2	10,1	22	25	34
$Na NO_3$	36,9	41	50	26	15
$K NO_3$	10,2	12	46	14	12
$Ba Cl_2 , 2H_2O$	21,8	27,5	29	36	44
$Ba (NO_3)_2$	4,6	6	13	21	21

Nous pouvons, maintenant, confronter nos résultats avec ceux qui avaient été précédemment obtenus par d'autres auteurs. Afin de mieux mettre en évidence l'évolution des recherches, nous rappelons dans ce qui suit les principaux travaux effectués en respectant l'ordre chronologique.

Entre 1872 et 1907, De COPPET effectue une étude du

binaire $Na_2 SO_4 - H_2O$ qui le conduit à penser que le degré de sursaturation << dans les conditions normales>> , relativement à la forme $Na_2 SO_4 , 7H_2O$, est sensiblement indépendant de la concentration mais varie fortement avec le temps. Il signale également une influence du volume de la phase liquide.

En 1903 , G. JAFFE détermine une "courbe de supersolubilité" décalée de 13 à 14, 8°C par rapport à la courbe de solubilité, pour des solutions aqueuses de nitrate de potassium saturées entre 30, 5 et 39, 4°C.

Opérant par réfractométrie, MIERS et ISAAC (1906) signalent l'existence d'une courbe de supersolubilité, à peu près "parallèle" à la courbe de solubilité pour $Na_2 SO_4 , 7H_2O$ et $Na NO_3$ (ΔT de 9 à 10°C).

M. JONES (1908) étudiant le binaire $K NO_3 - H_2O$ obtient des sursaturations de 4°C seulement.

H. HARTLEY , M. JONES et A. HUTCHINSON (1908) complètent le diagramme de phases du sulfate de sodium en traçant :

- une courbe d'hypersolubilité relative à la forme $Na_2 SO_4 , 7H_2O$ correspondant à des ΔT compris entre 8 et 13°C (rappelons que nous avons trouvé 12 à 20°C) ;

- une courbe d'hypersolubilité relative à la forme anhydre pratiquement confondue avec celle que nous avons déterminée.

H. HARTLEY et W. BARRETT (1909) trouvent pour $Na_2 SO_3 , 7H_2O$ une courbe d'hypersolubilité identique à celle que nous donnons.

R. GOPPAL (1943 à 1948), opérant sur des volumes de 4 cm^3 environ, étudie l'influence de cycles successifs de refroidissement et réchauffement sur la température de cristallisation de différentes solutions. Il n'observe aucune influence pour des solutions de nitrate de potassium saturées entre 30 et 80°C et trouve des sursaturations de 13 à 15°C ; mêmes conclusions pour des solutions de nitrate de sodium saturées entre 40 et 75°C. Il constate, par contre, que pour des solutions de nitrate de baryum saturées entre 50 et 75°C le degré de sursaturation, de 18°C au premier refroidissement, atteint 30°C au troisième. De même, pour des solutions de sulfate d'ammonium saturées entre 55 et 80°C, le degré de sursaturation, initialement de 21 ou 24, 5°C, atteint 30 ou 44, 5°C au quatrième cycle de refroidissement.

N.S. PANCHANATAN (1952) montre que le degré de sursaturation est sensiblement indépendant de la concentration pour des solutions de nitrate de potassium, mais est fonction du volume considéré. Pour des volumes de 10 cm^3 , il est de 12°C environ.

A. V. SHLYKOV et C. V. GORBACHEV (1955) mettent en évidence l'existence d'une courbe d'hypersolubilité pour les solutions de nitrate de potassium, le degré de sursaturation étant pratiquement constant et de l'ordre de 21°C.

E.I. AKHUMOV et E.W. PYLKOVA (1956 à 1962) étudient la sursaturation de différentes solutions, à des températures élevées, en expérimentant sur des volumes de 10 cm^3. Ils trouvent des sursaturations de : 18 à 1°C pour des solutions de nitrate de potassium saturées entre 37 et 162°C ; 15 à 2°C pour des solutions de nitrate de sodium saturées entre 56 et 234°C ; 73 à 76°C pour des solutions de chlorure de sodium saturées entre 100 et 236°C ; 70°C pour des solutions de sulfate de sodium saturées au-dessus de 70°C .

Signalons enfin quelques résultats isolés portant sur une seule concentration :

BINAIRE	AUTEURS	DATE	SOLUTION SATUREE à T (°C)	DEGRE DE SURSATURATION ΔT (°C)
$KNO_3 - H_2O$	NAYAR	1931	85	3
	VAN HOOK	1937	83,5	3
	MELIA et MOFFITT	1964	30	26
$NaNO_3 - H_2O$	VOLMER et MARDER	1931	80	60
	VAN HOOK	1937	50	8
$NaCl - H_2O$	MELIA et MOFFITT	1964	30	> 30

Il est probable que beaucoup de ces résultats sont à rejeter, les conditions d'expérimentation étant mal définies. Par ailleurs, il ne semble pas que l'extrême purification des produits, à laquelle certains auteurs ont attaché une grande importance (E.I. AKHUMOV et E.W. PYLKOVA par exemple) , permette d'accroître de façon sensible les degrés de sursaturation . Nous considérons , enfin, que les conclusions obtenues en conservant, de tout un ensemble de résultats, seulement ceux qui correspondent aux sursaturations les plus élevées, ne sont pas significatives.

4 . EXISTENCE D'UNE COURBE D'HYPERSOLUBILITE LIMITE Σ obtenue en étudiant la sursaturation de volumes de l'ordre de quelques microns-cubes.

Nous avons vu (Chapitre II) que l'on peut obtenir des solutions hyperconcentrées aux températures ordinaires (saturées à des températures pouvant dépasser 200°C) en utilisant la propriété qu'ont certains supports émulsionnants d'être perméables à l'eau. Cela nous a permis de tracer pour certains binaires une courbe d'hypersolubilité limite Σ fixant les conditions de rupture de la sursaturation pour des volumes de solution de l'ordre de quelques microns-cubes. Figures III (1, 2, 3, 4 et 6) relatives aux binaires $NaCl - H_2O$, $NaNO_3 - H_2O$, $Na_2SO_3 - H_2O$, $Na_2SO_4 - H_2O$ et $Ba(NO_3)_2 - H_2O$.

On remarquera que pour les solutions de Na Cl Σ a pu être déterminé grâce à cette technique expérimentale alors qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir Σ_c .

Nous avons consigné dans le tableau (IV , 14) l'intervalle de concentrations pour lequel Σ a pu être déterminé, ainsi que les degrés de sursaturation correspondants. On notera que, dans certains cas (binaires $Na_2SO_3 - H_2O$, $Na_2SO_4 - H_2O$ et $Ba(NO_3)_2 - H_2O$) , la concentration minimum est celle du point hypereutectique ε (point d'intersection des courbes Γ et Σ). Mais pour certains binaires, il nous a été impossible d'obtenir le début de la courbe Σ de même que la fin de la courbe Γ . Pour des solutions aqueuses de Na Cl de concentration comprise entre 34 et 43 % par exemple, l'analyse thermique différentielle ne fournit aucun signal au refroidissement, par suite de l'obtention d'un état vitreux. Il en est de même pour des solutions de $NaNO_3$ de concentration comprise entre 47 et 54 % environ. On obtient, par contre, un signal au réchauffement vers -80°C pour les solutions de Na Cl et vers -96, 5°C pour celles de $NaNO_3$.

Il importe, en outre, de noter l'importance des degrés de sursaturation obtenus, qui peuvent atteindre et même dépasser 240°C.

Remarquons aussi, pour terminer, le comportement inattendu du binaire $KNO_3 - H_2O$ pour lequel la courbe Σ semble être confondue avec Σ_c .

Les résultats que nous venons de rapporter sont -à notre connaissance- entièrement nouveaux. Ils ne peuvent donc être confrontés qu'avec d'autres travaux effectués au laboratoire qui conduisent à des conclusions analogues.

TABLEAU IV - 14

FORME CRISTALLINE	N_e (%)	INTERVALLE DE CONCENTRATION POUR LEQUEL Σ A ETE DETERMINE (%)		Δ T (°C)	
		Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Na Cl	23,3	43,9	48,4	> 400	> 400
$Na\,NO_3$	36,9	57,5	73,1	160	240
$Na_3\,SO_3$, $7H_2O$	11,1	23	27	77	77
$Na_2\,SO_4$, $7H_2O$	12,9	28	41,6	67	69
$Ba\,(NO_3)_2$	4,6	3	52,8	32,5	240

5 . DOMAINE DE RUPTURE DES ETATS METASTABLES ET POINTS HYPEREUTECTIQUES.

L'ensemble des courbes Γ_c , Σ_c , Γ et Σ (et éventuellement la portion de droite correspondant à l'état vitreux) délimite un domaine plan à l'intérieur duquel se produisent les ruptures d'états métastables pour des volumes de plus de quelques microns-cubes. Il résulte de travaux effectués au laboratoire par D. SAVOIGNAC (1967) et par D. CLAUSSE (résultats à publier) sur des solutions aqueuses de NH_4 Cl que l'on peut définir au sein de ce domaine des courbes plus probables d'hypercongélation et d'hypersolubilité. A chaque seuil plus probable de congélation de l'eau surfondue peut être associée une courbe d'hypercongélation le long de laquelle le déséquilibre d'activité de la glace conserve une valeur constante.

Par ailleurs, les courbes Γ_c et Σ_c d'une part, Γ et Σ d'autre part se coupent en des points hypereutectiques ε_c et ε .

Rappelons la signification de ces points. Pour des volumes de solution de quelques centimètres-cubes, la rupture de la congélation se produit en premier si la concentration N est inférieure à $N(\varepsilon_c)$, alors que c'est la cristallisation qui précède la congélation si $N > N(\varepsilon_c)$. Le point

hypereutectique ε joue, pour des volumes de quelques microns-cubes, le même rôle que ε_c pour des volumes de quelques centimètres-cubes.

Nous donnons, dans le tableau (IV , 15) , les coordonnées des points hypereutectiques ε_c et ε qui ont pu être déterminés.

TABLEAU IV - 15

FORME CRISTALLINE	POINT EUTECTIQUE		POINT HYPEREUTECTIQUE ε_c		POINT HYPEREUTECTIQUE ε	
	N (%)	T (°C)	N (%)	T (°C)	N (%)	T (°C)
$NaNO_3$	36, 9	-18, 5	40, 5	-34		
Na_2SO_3 , $7H_2O$	11, 1	- 3, 5	20, 6	-19	23	-51
Na_2SO_4 , $7H_2O$	12, 9	- 4	16, 7	-18	28	-51
$BaCl_2$	21, 8	- 7, 5	25	-24		
$Ba(NO_3)_2$	4, 6	- 0, 5	5	-15		
KNO_3	10, 2	- 2, 7	10, 5	-16		

6 . CRISTALLISATION DES SOLUTIONS AYANT CONGELE

(détermination des points α_c , α , α'_c et α').

Pour tous les binaires, la cristallisation se produit -une fois que la congélation a eu lieu- au point d'intersection du prolongement métastable de la courbe de congélation avec la courbe d'hypersolubilité relative au volume de phase liquide considéré. La présence de glace au sein du binaire liquide n'entraîne donc pas la précipitation du sel à l'eutectique, même lorsque ce dernier correspond à des formes fortement hydratées telles que Na_2SO_4 , $10H_2O$ ou Na_2SO_3 , $7H_2O$.

Il importe de noter que les températures des points α_c et α ont pu être déterminées expérimentalement pour tous les binaires, Na_2SO_4 - H_2O excepté. Leurs concentrations peuvent, en outre, être évaluées

lorsqu'on connait les courbes d'hypersolubilité Σ_c et Σ . On possède alors deux points expérimentaux α_c et α du prolongement métastable de la courbe de congélation, ce qui permet d'en donner un tracé relativement correct. Bien entendu, lorsque les courbes Σ_c et Σ sont confondues, il en est de même des points α_c et α . C'est le cas pour les solutions de nitrate de potassium.

Nous donnons, dans le tableau (IV , 16) les coordonnées des points α_c et α qui ont été déterminées comme nous venons de l'indiquer.

TABLEAU IV - 16

FORME CRISTALLINE	Point α_c		Point α	
	T (°C)	N (%)	T (°C)	N (%)
$NaCl , 2H_2O$	-40,5		-63	
$NaNO_3$	-24,5	43	-68	74
$Na_2SO_3 , 7H_2O$	-11	23,5	pas obtenu	
$BaCl_2$	-14		-33	
$Ba(NO_3)_2$	- 1	8	- 3,5	33
KNO_3	- 4	16,5	- 4	16,5
$(NH_4)_2SO_4$	-34		-67,5	
$Pb(NO_3)_2$	- 9		-16,5	
$Sr(NO_3)_2$	-35		-35	

Lorsque les courbes Σ_c et Σ ne sont pas connues, on peut néanmoins prévoir la position approximative du point α_c (mais plus difficilement celle du point α) , en utilisant le prolongement métastable de la courbe de congélation, déduit théoriquement des données de tension de vapeur.

Or, la connaissance -même approximative- du point α_c est importante car elle permet de prévoir dans quels cas la courbe Σ_c est difficile à obtenir expérimentalement. On voit sans difficulté qu'il doit en être ainsi pour des solutions de chlorure de sodium et de nitrate de strontium. Par contre il est probable que l'on doit pouvoir déterminer Σ_c pour des solutions de sulfate d'ammonium ou de nitrate de plomb en expérimentant sur des solutions saturées au-dessus de 90°C et 50°C respectivement.

Notons en passant que l'on aurait pu tourner la difficulté dans le cas des solutions de nitrate de strontium si l'on avait pu déterminer la courbe Σ, ce qui n'est malheureusement pas le cas. En effet, les températures de α_c et de α étant les mêmes (Tableau IV , 16) , les points α_c et α sont confondus et il doit en être de même des courbes Σ_c et Σ .

Détermination des points α'_c et α' :

Ce sont les points des courbes d'hypercongélation Γ_c et Γ qui ont pour températures celles des points α_c et α . Ils n'existent que si les parallèles à l'axe des concentrations issues des points α_c et α coupent respectivement les courbes d'hypercongélation Γ_c et Γ .

L'examen des figures III (3 , 4 , 5 , 6 et 9) indique que les points α'_c et α' n'existent pas pour : Na_2SO_3 , $7H_2O$; $BaCl_2$; $Ba(NO_3)_2$; KNO_3 ; $Pb(NO_3)_2$.

Pour les autres binaires, les concentrations des points α'_c et α' sont données dans le tableau IV , 17 . Il n'est pas inutile de noter que

$$N(\alpha'_c) < N(\varepsilon_c) \qquad N(\alpha') < N(\varepsilon)$$

bien que celà soit évident d'après la définition de ces points.

TABLEAU IV - 17

FORME CRISTALLINE	Point α'_c N (%)	Point α' N (%)
$NaCl, 2H_2O$	24	19,5
$NaNO_3$	26,5	38,5
$(NH_4)_2 SO_4$	38	38,5
$Sr(NO_3)_2$	48	n'existe pas

Rappelons, pour terminer, la signification de ces points . Considérons, par exemple, une solution de concentration N prise sous un volume de quelques centimètres-cubes.

Si :

$N < N(\alpha'_c)$ la congélation précède la cristallisation ; celle-ci a lieu à la température $T(\alpha_c) < T_e$.

$N(\alpha'_c) < N < N(\varepsilon_c)$ la congélation se produit en premier mais elle entraîne la cristallisation.

$N > N(\varepsilon_c)$ la cristallisation a lieu en premier, la congélation dépend de la concentration du point β'_c qui va être considéré dans le paragraphe suivant (IV , 7).

Lorsque le point α'_c n'existe pas, la congélation entraîne automatiquement la précipitation du sel.

Le point α' joue évidemment pour des volumes de quelques microns-cubes le même rôle que le point α'_c pour des volumes de quelques centimètres-cubes.

7 . CONGELATION DE SOLUTIONS AYANT PREALABLEMENT CRISTALLISE

(détermination des points β_c , β , β'_c et β').

Lorsque la cristallisation du binaire a lieu en premier, sa congélation se produit au point d'intersection du prolongement métastable de la courbe de solubilité avec la courbe d'hypercongélation relative au volume de phase liquide considéré.

Etant donné que l'on a pu déterminer dans tous les cas les courbes d'hypercongélation Γ_c et Γ ainsi que les températures des points β_c et β , les concentrations relatives à ces points peuvent être évaluées sans difficulté. Les coordonnées des points β_c et β sont données dans le tableau IV, 17 .

TABLEAU IV - 17

FORME CRISTALLINE	Point β_c		Point β	
	T (°C)	N (%)	T (°C)	N (%)
$NaCl , 2H_2O$	-34	21,5	-60	18
$NaNO_3$	-30	33,5	-54,5	26,5
$Na_2SO_3 , 7H_2O$	-14,5	8	-40	3
$Na_2SO_4 , 10H_2O$	-13,5	2	-39,5	0,5
$BaCl_2 , 2H_2O$	-20	19,5	-46	14,5
$Ba(NO_3)_2$	-14,5	4	-41,5	2,5
KNO_3	-16,5	8,7	-42,5	6,5
$(NH_4)_2SO_4$	-35	38,5	-64	36,5
$Pb(NO_3)_2$	-15	21	-42,5	8,8
$Sr(NO_3)_2 , 4H_2O$	-16,5	17,5	-40	3
$Sr(NO_3)_2$	-31	44,7	-64	43,5

On connait donc, pour tous les binaires, deux points expérimentaux β_c et β qui appartiennent au prolongement métastable de la courbe de solubilité au-delà de l'eutectique, ce qui permet de donner un tracé relativement correct de ce prolongement. On peut d'ailleurs améliorer la précision en déterminant les "points β " relatifs aux différentes courbes d'hypercongélation que l'on peut associer aux seuils plus probables de rupture de surfusion de l'eau pure (à savoir -41°C , -33°C , -27°C , -24°C , -20°C et -18°C environ) ce qui fournit au total sept points du prolongement métastable de la courbe de solubilité. Une telle détermination a été faîte au laboratoire par D. CLAUSSE (résultats à publier) pour des solutions aqueuses de chlorure d'ammonium.

Notons, enfin, que pour les solutions de nitrate de strontium nous avons pu obtenir les points β_c et β non seulement pour l'hydrate $Sr(NO_3)_2 , 4H_2O$ mais aussi pour le sel anhydre ce qui nous a permis de tracer (Figure III, 10) :

- le prolongement, au-delà de l'eutectique ($T_e = -5,4°C$) , de la branche de solubilité relative à l'hydrate $Sr(NO_3)_2 , 4H_2O$ jusque vers -40°C.

- le prolongement, au-delà du point de transition ($T_{tr} = 29,3°C$), de la branche de solubilité relative au sel anhydre jusqu'à - 64°C environ.

Détermination des points β'_c et β' :

Ce sont les points des courbes d'hypersolubilité Σ_c et Σ dont les températures sont respectivement celles des points β_c et β .

Ces points, à l'inverse des points α'_c et α' , existent toujours mais leur détermination impliquant la connaissance des courbes Σ_c et Σ (qui malheureusement n'ont pu être tracées que pour quelques binaires seulement) n'est pas toujours possible. Nous donnons, dans le tableau IV , 18 , les concentrations relatives aux points β'_c et β' pour quelques sels. On vérifiera les inégalités évidentes :

$$N(\beta'_c) > N(\varepsilon_c) \qquad N(\beta') > N(\varepsilon)$$

TABLEAU IV - 18

FORME CRISTALLINE	Point β'_c N (%)	Point β' N (%)
$NaCl, 2H_2O$		50
$NaNO_3$	41	82
$Na_2SO_3, 7H_2O$	22	28
$Na_2SO_4, 7H_2O$	19	41
$BaCl_2, 2H_2O$	26	
$Ba(NO_3)_2$	5,5	
KNO_3	10,5	

Rappelons, pour terminer, que la signification des points β'_c et β' est analogue à celle des points α'_c et α'.

Considérons, par exemple, une solution de concentration N prise sous un volume de quelques centimètres-cubes.

Si :

$N(\varepsilon_c) < N < N(\beta'_c)$ La cristallisation a lieu en premier mais elle entraîne la congélation.

$N > N(\beta'_c)$ La cristallisation précède la congélation. Cette dernière se produit à la température $T(\beta_c) < T_e$.

On voit, en conclusion, que les ruptures de surfusion et de sursaturation présentent une certaine symétrie, bien que les solutions sursaturées aient généralement un comportement beaucoup plus complexe que les

solutions surfondues. L'analyse que nous venons d'effectuer montre que les "diagrammes classiques de phases" peuvent être largement complétés (Figures III , 1 à 10) , mais qu'en fin de compte, la lecture des nouveaux diagrammes est relativement aisée. Nous tenons toutefois à souligner que si l'étude des binaires par analyse thermique différentielle est commode, l'interprétation des thermogrammes soulève souvent de très sérieuses difficultés qui n'apparaissent pas à la lecture de ce texte.

B - EXPERIENCES EN PHASE VAPEUR

1 . DETERMINATION DE L'HUMIDITE RELATIVE CRITIQUE DES SELS A 20°C.

L'examen du tableau (III , 11) montre que les valeurs de h_c déterminées par la méthode de la goutte (mesure de l'activité de l'eau dans la solution saturée) et par la méthode du cristal (détermination de l'humidité relative à laquelle le cristal donne une solution saturée) sont en excellent accord pour les sels n'ayant pas d'hydrates.

Pour les sels susceptibles de donner plusieurs hydrates stables dans les conditions d'expérimentation, on constate des désaccords entre les valeurs de h_c déterminées par les deux méthodes. Pour certains sels même, on trouve plusieurs valeurs de h_c par la méthode du cristal.

Celà tient à ce que le cristal est obtenu par dessication d'une goutte de solution sursaturée. La forme cristalline obtenue dépend des conditions dans lesquelles se produit la rupture de la sursaturation. Lorsque le noyau salin ainsi obtenu est ensuite porté à des humidités relatives croissantes, on n'observe pas les transformations relatives aux différentes formes cristallines aux humidités relatives d'efflorescence ; on obtient directement une solution - métastable dans les conditions de l'expérience - de la forme cristalline dont on est parti. Considérons quelques exemples :

a) La dessication d'une goutte de solution de sulfate de sodium fournit (par rupture de sursaturation) un cristal de $Na_2 SO_4$ anhydre.

Celui-ci ne donne pas les formes hydratées $Na_2 SO_4 , 7 H_2O$ et $Na_2 SO_4 , 10 H_2O$ aux humidités relatives d'efflorescence correspondantes, puis la solution saturée de $Na_2 SO_4 , 10 H_2O$ à une humidité relative de 0, 953 (solution stable à 20°C).

$Na_2 SO_4$ anhydre donne directement une solution saturée (métastable à 20°C) à une humidité relative égale à 0,86 (voir les résultats rapportés dans le paragraphe suivant IV , B , 2)

b) De même, pour le chlorure de baryum, la dessication d'une goutte de solution peut donner, suivant les conditions dans lesquelles se produit la rupture de la sursaturation, les trois formes cristallines $Ba Cl_2 , 2 H_2O$ - $Ba Cl_2 , H_2O$ - $Ba Cl_2$ anhydre.

Le tableau (III , 11) montre qu'à ces trois formes cristallines correspondent des humidités relatives critiques respectives de 0,915 - 0,865 et 0,785 . Nous avons pu vérifier, par analyse thermique différentielle, qu'il leur correspond trois eutectiques différents : - 7,5°C (Eutectique stable) - 13 et - 23 °C (Eutectiques métastables).

c) Pour le nitrate de strontium, la dessication des gouttes peut donner naissance à trois formes cristallines : $Sr NO_3 , 4 H_2O$ - $Sr NO_3$ anhydre (cubique) et une variété allotropique inconnue de cette forme anhydre. Ces trois formes donnent des solutions saturées à 20°C aux humidités relatives suivantes : 0,875 (solution stable) 0,835 et 0,67 (solutions métastables). L'analyse des thermogrammes obtenus au réchauffement après rupture de la sursaturation et de la surfusion de solutions concentrées confirme ces conclusions. On peut mettre en évidence trois eutectiques à -5,4°C (eutectique stable) , -14,5°C et -32,5°C (eutectiques métastables).

d) Des résultats analogues concernent le nitrate de potassium. Par dessication des gouttes on peut obtenir soit la forme anhydre α (orthorhombique) soit la forme anhydre β (rhomboédrique). La forme α donne la solution saturée stable à 20°C pour $h = 0,944$. La forme β donne une solution saturée métastable pour $h = 0,750$. Par analyse thermique différentielle, on peut mettre en évidence deux eutectiques vers - 3°C (eutectique stable) et -20°C (eutectique métastable). Notons que les solutions de $K NO_3$ β ne sont stables qu'aux températures supérieures à 127°C .

Nous avons rassemblé dans le tableau (IV , 19) les résultats relatifs aux formes cristallines donnant des solutions stables à 20°C . Dans ce tableau, figurent :

- les valeurs de h_c déterminées par la méthode de la goutte (activité de l'eau dans la solution saturée stable à 20°C)

- les valeurs de h_c trouvées par la méthode du cristal (humidité relative à laquelle la forme cristalline donne la solution saturée stable à 20°C)

- les valeurs de h_c calculées théoriquement suivant la méthode développée au chapitre I, 7 (tirées du tableau I , 19).

- les valeurs de h_c déterminées expérimentalement par DIESNIS (1935) correspondant à ce qu'il appelle "l'état hygrométrique critique maximum".

On constate un excellent accord entre toutes les déterminations. On voit, en outre, que DIESNIS a attribué à tort la valeur $h_c = 0,855$ à $Na_2 SO_4, 10H_2O$. L'analyse que nous avons effectuée montre que cette valeur est en fait, relative à $Na_2 SO_4$ anhydre.

TABLEAU IV , 19

Forme cristalline correspondant à la solution saturée stable à 20°C	h_c expérimental (Méthode de la goutte)	h_c expérimental (Méthode du cristal)	h_c calculé théoriquement	h_c expérimental (DIESNIS)
Na Cl	0, 754		0, 754	0, 759
$Na NO_3$	0, 753	0, 755	0, 745	0, 748
$Na_2 SO_3, 7H_2O$	0, 928	0, 925	0, 926	
$Na_2 SO_4, 10H_2O$	0, 953		0, 953	0, 855
$Ba Cl_2, 2H_2O$	0, 907	0, 915	0, 905	0, 898
$Ba (NO_3)_2$	0, 991	0, 985	0, 988	
$K NO_3$ α	0, 994	0, 945	0, 931	0, 927
$(NH_4)_2 SO_4$	0, 796	0, 805	0, 823	0, 781
$Pb (NO_3)_2$	0, 950	0, 945	0, 952	
$Sr (NO_3)_2, 4H_2O$	0, 872	0, 875	0, 855	

Dans le tableau (IV , 20) nous donnons les valeurs de h_c à 20°C qui correspondent à des formes cristallines donnant directement des solutions métastables dans les conditions de l'expérience.

TABLEAU IV , 20

Forme cristalline	h_c expérimental à 20°C (Méthode du cristal)
$Na_2 SO_4$	0,860 + 0,010
$Ba Cl_2 , H_2O$	0,865 + 0,005
$Ba Cl_2$	0,785 + 0,005
$K NO_3$ β	0,750 + 0,010
$Sr (NO_3)_2$	0,835 + 0,005
$Sr (NO_3)_2$ β	0,670 + 0,010

2. DETERMINATION DE L'HUMIDITE RELATIVE CRITIQUE A DIFFERENTES TEMPERATURES.

L'activité de l'eau dans les solutions salines saturées à différentes températures a pu être mesurée pour les solutions stables ou métastables suivantes. (Tableaux III , 12 à 15) :

solutions de $Na_2 SO_4$ entre 20 et 45°C

solutions de $Na_2 SO_4 , 7H_2O$ entre 0 et 20°C

solutions de $Na_2 SO_4 , 10H_2O$ entre -5 et 30°C

solutions de $Ba Cl_2 , 2H_2O$ entre -11 et 80°C

solutions de $Ba (NO_3)_2$ entre 0 et 80°C

solutions de $K NO_3$ entre -10 et 80°C

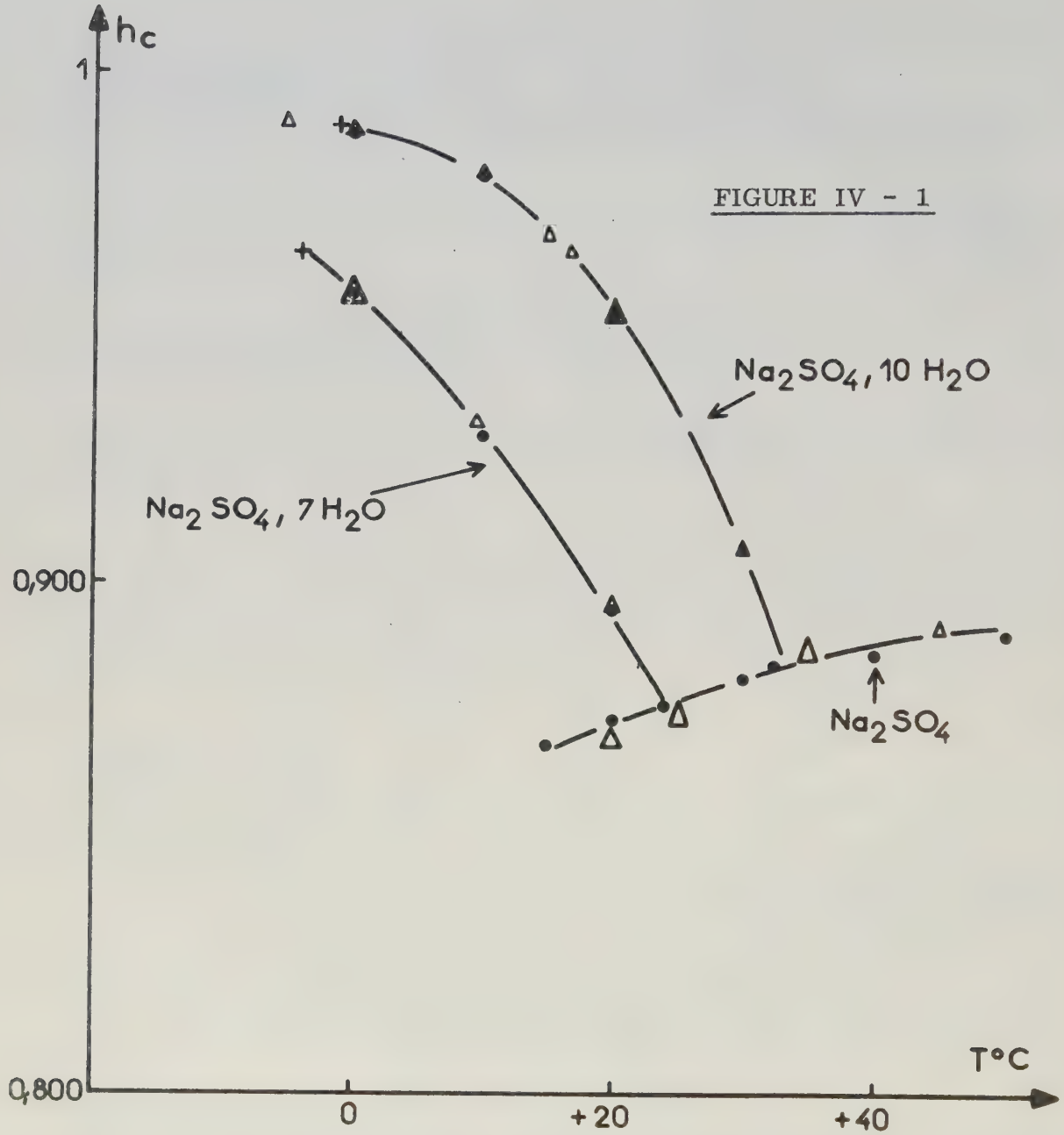


FIGURE IV - 1

BINAIRE $Na_2SO_4 - H_2O$

Δ Valeurs expérimentales de h_c .

● Valeurs de h_c calculées théoriquement.

\+ Valeur de l'activité de la glace à l'eutectique.

(Légende correspondant aux Figures IV - 1 , 2 , 3 , 4)

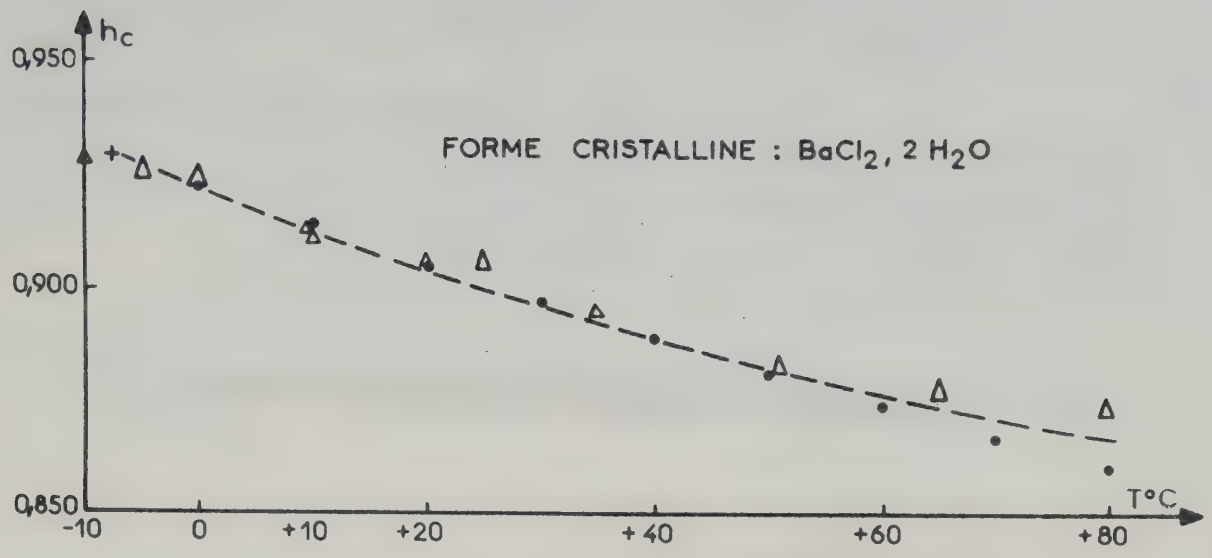


FIGURE IV - 2

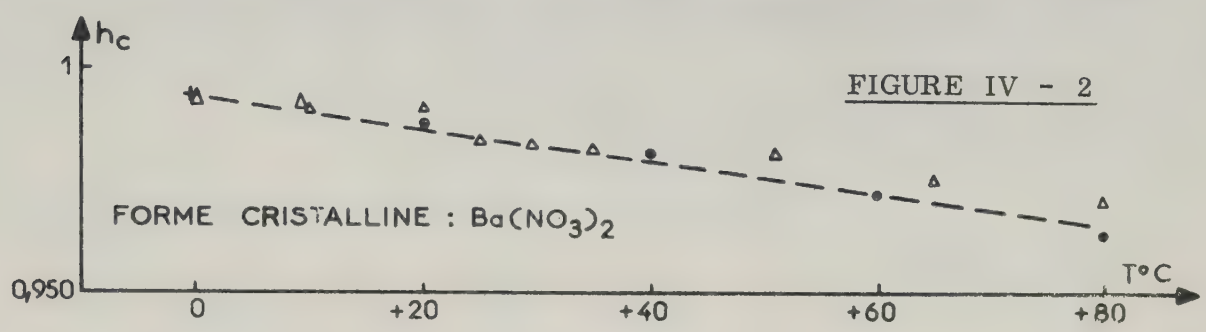


FIGURE IV - 3

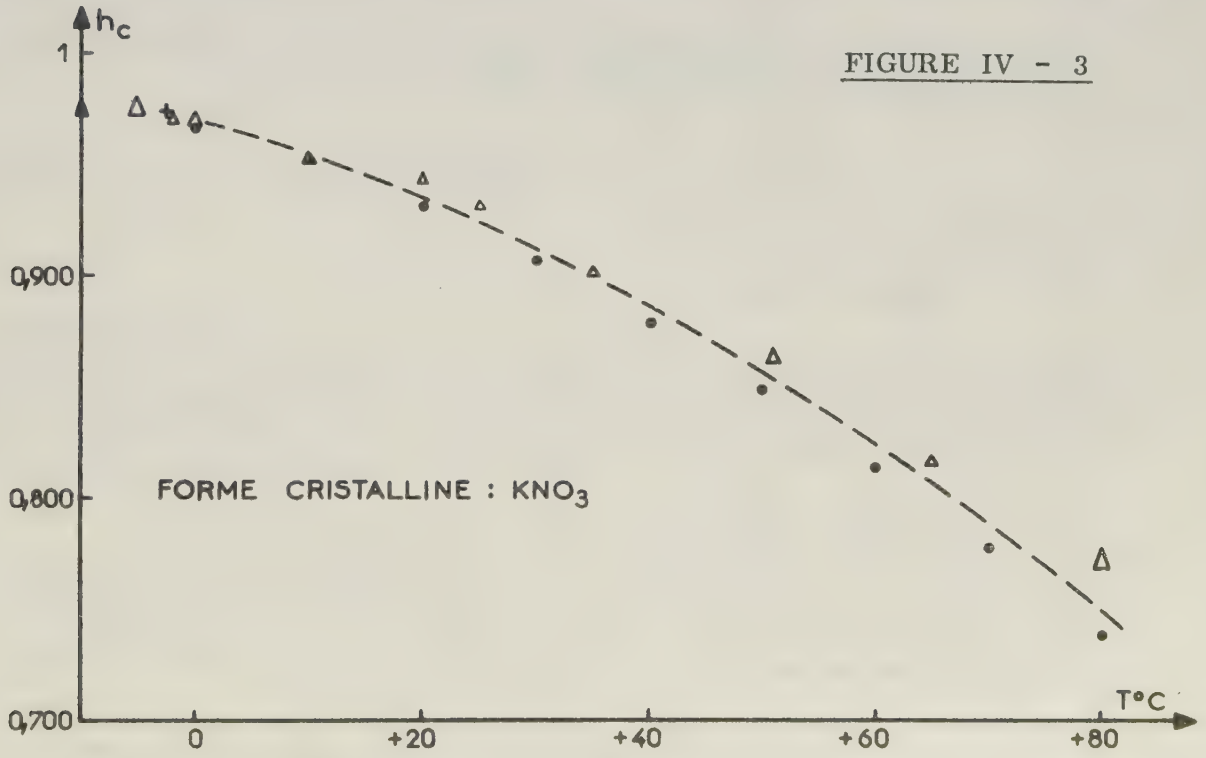


FIGURE IV - 4

Les valeurs expérimentales figurant dans ces tableaux et les valeurs de h_c calculées théoriquement au chapitre I (tableaux I , 15 à 18) ont permis de tracer les courbes de variations h_c (T) pour les solutions considérées (Figures IV , 1 à 4). On a fait figurer également les valeurs de l'activité de la glace aux eutectiques correspondants.

On constate un excellent accord entre les différentes déterminations, qui vérifient en outre le critère de cohérence indiqué au chapitre I .

3. ETUDE DE LA SURSATURATION EN PHASE VAPEUR.

Le tableau III , 16 permet d'évaluer les déséquilibres d'humidité relative

$$\Delta h = h_c - h$$

qui sont nécessaires pour entraîner la rupture de la sursaturation. Comme h est compris entre deux valeurs limites, il en est de même de Δh .

Pour les sels susceptibles de donner des hydrates stables dans les conditions d'expérimentation, on peut se demander par rapport à quelle forme cristalline le déséquilibre d'humidité relative doit être évalué.

Pour des solutions de sulfate de sodium, par exemple, la rupture de la sursaturation à 20°C fournit des cristaux de sel anhydre. Porté à des humidités relatives croissantes un cristal de $Na_2 SO_4$ anhydre donne une solution saturée, métastable dans les conditions de l'expérience, pour h = 0, 855. Si l'on calcule Δh à partir de la valeur de h_c relative à la solution stable, on obtient des valeurs comprises entre 0, 27 et 0, 41 . Si l'on calcule Δh à partir de la valeur de h_c qui correspond à la solution métastable de $Na_2 SO_4$, on trouve des valeurs comprises entre 0, 18 et 0, 32 . Seule l'étude en fonction de la température permet de faire un choix. L'analyse critique des résultats expérimentaux montre que ce sont ces dernières valeurs qu'il faut prendre pour $Na_2 SO_4$.

Dans le tableau IV , 21 , nous donnons les valeurs de Δh qui délimitent le domaine à l'intérieur duquel on observe 80 % des ruptures de sursaturation.

TABLEAU IV , 21

SELS	Δh minimum	Δh maximum
Na Cl	0, 10	0, 33
$Na\ NO_3$	0, 22	0, 44
$Na_2\ SO_3$	0, 25	0, 47
$Na_2\ SO_4$	0, 18	0, 32
$Ba\ Cl_2$	0, 11	0, 23
$Ba\ (NO_3)_2$	0, 04	0, 10
$K\ NO_3$	0, 04	0, 34
$(NH_4)_2\ SO_4$	0, 35	0, 41
$Pb\ (NO_3)_2$	0, 07	0, 12
$Sr\ (NO_3)_2$	0, 20	0, 27

Ces domaines ont été reportés sur le graphique (IV , 5).

On voit que si les degrés de métastabilité ΔT qui correspondent aux ruptures de surfusion et de sursaturation peuvent être très différents (40°C et 240°C par exemple), les valeurs de Δh et de Δa sont par contre du même ordre.

Il est regrettable que nos expériences ne permettent pas de tirer de conclusions plus générales. Une étude approfondie effectuée actuellement au Laboratoire confirme l'analogie entre les paramètres Δa et Δh , suggérée par cette analyse.

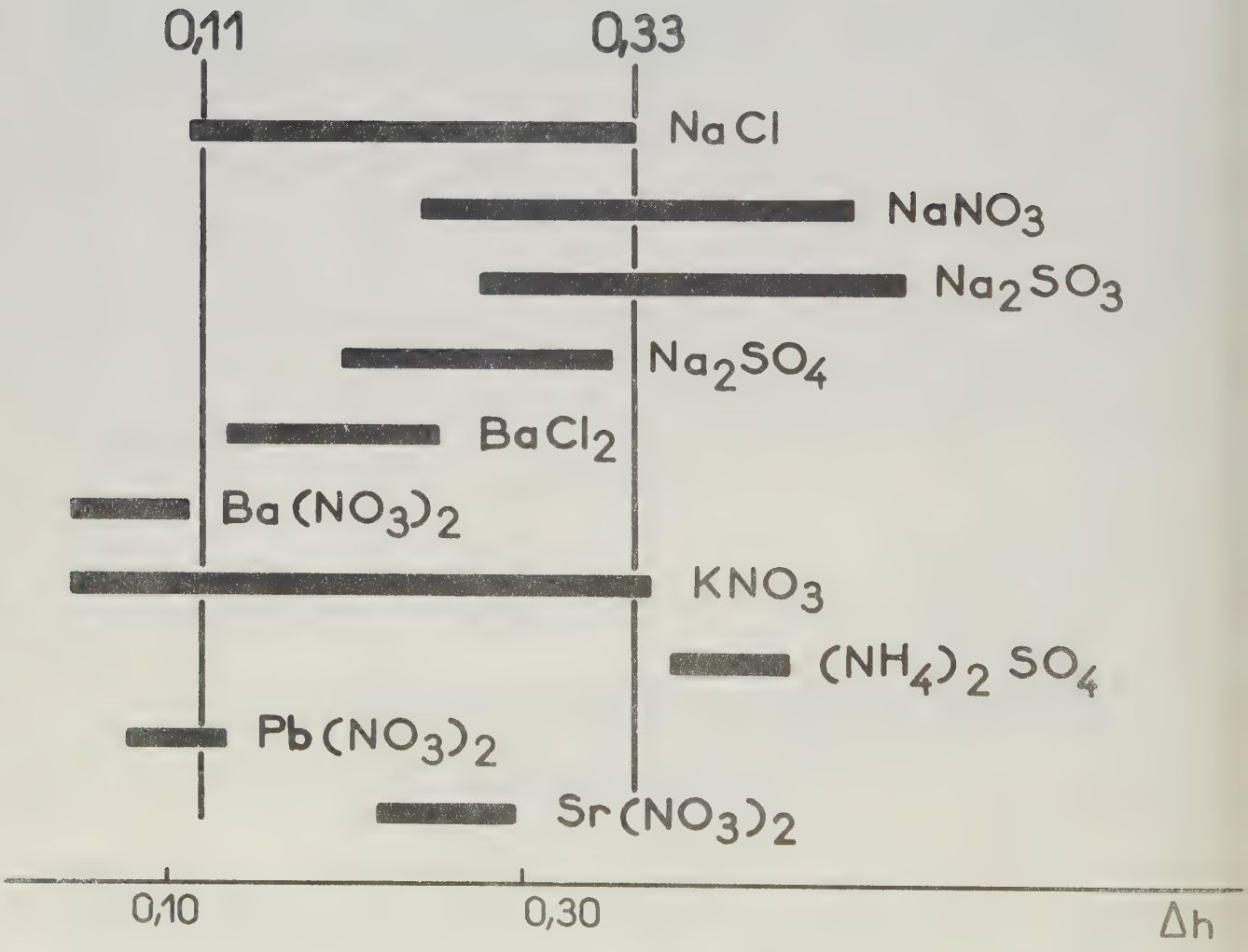


FIGURE IV - 5

Valeurs de Δ h qui délimitent le domaine à l'intérieur duquel on observe 80 % des ruptures de sursaturation.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous allons nous borner à une conclusion d'ensemble, sans revenir sur les différents résultats que nous avons analysés au Chapitre IV.

Le présent travail montre que la rupture de la surfusion ou de la sursaturation des solutions salines aqueuses obéit à des lois qui semblent présenter un vaste caractère de généralité.

Les diagrammes de phases des solutions peuvent être complétés par la donnée de domaines à l'intérieur desquels se produit la rupture spontanée des états métastables. Ces domaines sont délimités par des courbes d'hypercongélation et d'hypersolubilité dont l'allure rappelle celle des courbes d'équilibre.

Le déséquilibre Δa d'activité entre l'eau dans la solution saline surfondue et la glace à la température de rupture de la surfusion conserve une valeur pratiquement constante le long de chaque courbe d'hypercongélation limite.

Par ailleurs, l'étude de la sursaturation en phase vapeur montre que le déséquilibre Δh d'humidité relative nécessaire pour entraîner la rupture de la sursaturation est du même ordre de grandeur que Δa.

Or l'analyse théorique que nous avons effectuée révèle que Δa et Δh ont la même signification.

Il semble donc que le déséquilibre d'activité de l'eau dans la solution, nécessaire pour entraîner la rupture de l'état métastable, doit avoir des valeurs bien déterminées. Autrement dit, l'eau jouerait un rôle déterminant aussi bien pour les ruptures de surfusion que de sursaturation.

Cet important résultat semble confirmé par des travaux plus approfondis effectués au laboratoire par Mme D. CLAUSSE sur des solutions aqueuses de chlorure d'ammonium et par Mme A. DELAGE sur la sursaturation en phase vapeur.

BIBLIOGRAPHIE

B I B L I O G R A P H I E

ACHUMOV E.I. - PYLKOWA E.W. 1956 Dokl. Ak. Nauk. USSR . 108 . 5 . 857

ACHUMOV E.I. - PYLKOWA E.W. 1962 Izv. Vysshikh. Uchebm. Khim I. Technol 5.253

BABIN L. 1966 Thèse de Doctorat PAU-BORDEAUX

BIGG E.K. 1953 Proc. Phys. Soc. B. 66-688

BRETON A.M. 1967 Diplôme d'Etudes Supérieures PAU-BORDEAUX

CARRIER P. 1965 Thèse de Doctorat PAU-BORDEAUX

CLAUSSE D. 1965 Diplôme d'Etudes Supérieures PAU-BORDEAUX

CLAUSSE D. - SAVOIGNAC M. 1968 Colloque International sur les propriétés des états métastables PAU - Juillet 1968 p. 53 (Réf. Bul. Sign. CNRS 30.160.1639)

de COPPET L.C. 1872 Bull. Soc. Chim. 17 - 146

de COPPET L.C. 1875 Ann. Chim. Phys. 6 - 275

de COPPET L.C. 1907 Ann. Chim. Phys. 10 - 457

DUNDON M.L. 1923 J. Am. Chem. Soc. 45 - 2658

DUNDON M.L. - MACK E. 1923 J. Am. Chem. Soc. 45 - 2479

FREUNDLICH H. 1909 Tension superficielle et adsorption DEFAY - PRIGOGINE

GOPAL R. 1943 J. Indian Chem. Soc. I - 20 - 183

GOPAL R. 1944 J. Indian Chem. Soc. II - 21 - 103

GOPAL R. 1944 J. Indian Chem. Soc. III - 21 - 145

GOPAL R. 1947 J. Indian Chem. Soc. IV - 24 - 279

GOPAL R. 1948 J. Indian Chem. Soc. V - 25 - 87

HARBURY L. 1946 J. Phys. Chem. 50 - 190

HARTLEY H. - BARRETT W. 1909 J. Chem. Soc. 95 - 1180

HARTLEY H. - JONES M. - HUTCHINSON A. 1908 J. Chem. Soc. 93 - 825

HOLLSTEIN F. 1949 Berichte des deutsen Wetterdienst : Die Eisphase in der Atmosphär. - Cité par WEICKMANN -

HULETT G.A. 1901 Z. Phys. Chem. 37 - 385

JAFFE G. 1903 Z. Phys. Chem. 43 - 565

JANIS D. 1967 Diplôme d'Etudes Supérieures PAU-BORDEAUX

JONES 1908 J. Chem. Soc. 93 - 1739

KNAPP L.F. 1922 Trans. Far. Soc. 17 - 457

LAFARGUE C. 1951 C. R. Acad. Sc. 230 - 2022

LAFARGUE C. 1952 Thèse de Doctorat - PARIS -

LAFARGUE C. 1953 Bull. Obs. -PUY DE DOME- 1 - 12

LAFARGUE C. 1958 C. R. Acad. Sc. 246 - 1894

LERE-PORTE M. 1965 Diplôme d'Etudes Supérieures PAU-BORDEAUX

MASON J.B. 1953 Arch. Met. Geophys. Biokl. Ser. A 6 - 1

MELIA T.P. - MOFFITT W.P. 1964 J. of Colloïd. Sc. 19 - 433

MIERS - ISAAC 1906 J. Chem. Soc. 89 - 413

NAYAR 1931 Bull. Acad. Sci. Agra. Oudth. Alla habad India 1 - 100

PANCHANATHAN N.S. 1952 J. Indian Chem. Soc. 29 - 646

PEDEBOSCQ D.1965 Diplôme d'Etudes Supérieures PAU-BORDEAUX

PRUPPACHER H. 1963 J. Chem. Phys. 39 - 1586

SHLYKOV A.V. - GORBACHEV S.V. 1955 Zh. Fiz. Khim. 29 - 4 - 607

SHLYKOV A.V. - GORBACHEV S.V. 1955 Zh. Fiz. Khim. 29 - 5 - 797

SHLYKOV A.V. - GORBACHEV S.V. 1955 Zh. Fiz. Khim. 29 - 6 - 1027

SHLYKOV A.V. - GORBACHEV S.V. 1955 Zh. Fiz. Khim. 29 - 8 - 1396

VAN HOOK 1937 J. Phys. Chem. 41 - 593

VOLMER M. - MARDER M. 1931 Z. Phys. Chem. 154 A. 97

OUVRAGES ET TABLES DE CONSTANTES CONSULTES

THE PHYSICO CHEMICAL CONSTANTS OF BINARY SYSTEMS IN CONCENTRATED SOLUTIONS - J. TIMMERMANS -
Edition 1960 - Interscience Publishers - New-York - London

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS - R.C. WEAST -
46° Edition - 1965 - 1966 - The Chemical Rubber Co.

ZAHLENWERTE UND FUNKTIONEN - LANDOLT-BÖRNSTEIN -
6° Edition - 1960 - Springer Verlag - Berlin

SOLUBILITIES OF INORGANIC AND METAL ORGANIC COMPOUNDS - LINKE SEIDELL -
Volumes 1 & 2 - 4° Edition - 1958 - D. Van Nostrand Co. Princeton

TABLES ANNUELLES DE CONSTANTES ET DONNEES NUMERIQUES
Fascicule 6 - (1937)
Fascicule 29 - (1939) Hermann et Cie - PARIS -

HUMIDITY AND MOISTURE - A. WEXLER
Volume 3 - National Bureau of Standards - Washington -
Reinhold Publishing Corporation - New-York -

NOUVEAU TRAITE DE CHIMIE MINERALE - P. PASCAL -
Masson Editeur - PARIS -

CRYSTALLIZATION THEORY AND PRACTICE , VAN HOOK REINHOLD
Publishing Co, New-York - 1961

SMITHSONIAN PHYSICAL TABLES

VU et APPROUVE

PAU, le 10 JUILLET 1970

LE DOYEN de la FACULTE DES SCIENCES

J. DESCHAMPS

VU et PERMIS D'IMPRIMER

BORDEAUX, le 16 JUILLET 1970

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE DE BORDEAUX

J. BABIN